

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-049174

(43)Date of publication of application : 20.02.2001

(51)Int.Cl.

C09D183/04  
C08L 33/02  
C08L 67/00  
C08L 69/00  
C08L 71/00  
C08L 73/02  
C08L 83/04  
C09D133/02  
C09D167/00  
C09D169/00  
C09D171/00

(21)Application number : 11-177696

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 24.06.1999

(72)Inventor : KUROSAWA TAKAHIKO  
SHIODA ATSUSHI  
YAMADA KINJI

(30)Priority

Priority number : 11153181

Priority date : 01.06.1999

Priority country : JP

11153182

01.06.1999

11153448

01.06.1999

JP

11153449

01.06.1999

JP

JP

(54) FILM-FORMING COMPOSITION, FORMATION OF FILM AND LOW- DENSITY FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film-forming composition excellent in storage stability, capable of imparting a film excellent in dielectric constant characteristics and useful as an interlayer insulating film in semiconductor elements, etc.

SOLUTION: This film-forming composition comprises (A) at least one kind selected from the group consisting of silane compounds of  $R_2R_3R_4Si(OR)_1$ ,  $R_2R_3Si(OR)_2$ ,  $R_2Si(OR)_3$ ,  $Si(OR)_4$ , and  $R_2s(OR)_3-sSiRSi(OR)_3-tR_2t$  (wherein  $R_1$  to  $R_4$  are each a monovalent organic group;  $R$  is a divalent organic group;  $s$  and  $t$  are each an integer of 0 to 1) or its hydrolyzate and/or condensation product, (B) at least one organic polymer selected from the group of a polyether, a polyester, a polycarbonate and a polyanhydride and (C) an alcohol-based solvent and/or a ketone-based solvent.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) (A-1) The compound expressed with the following general formula (1), the compound expressed with the following (A-2) general formula (2), At least one sort of silane compounds chosen from the group of a compound expressed with the compound expressed with the following general formula (3), the compound expressed with the following (A-4) general formula (4), and (A-5) the following general formula (5), (A-3) The hydrolyzate and/or its condensate,  $R_2 R_3 R_4 Si (OR_1) \dots (1)$

$R_2 R_3 Si_2 (OR_1) \dots (2)$

$R_2 Si_3 (OR_1) \dots (3)$

$Si_4 (OR_1) \dots (4)$

$R^s, (R^t O)_{s-1}, Si R^s Si (OR^t)_{s-1}, R^s,$   
 $\dots (5)$

(You may differ, even if  $R_1 - R_4$  is the same, and a univalent organic radical and  $R$  show a divalent organic radical, respectively, and  $s$  and  $t$  are the integers of 0-1.)

(B) The constituent for film formation characterized by containing at least one sort of organic polymers chosen from the group of a polyether, polyester, a polycarbonate, and a polyanthus hydride and a (C) alcoholic system solvent, and/or a ketone system solvent.

[Claim 2] The formation approach of the film characterized by applying the constituent for film formation according to claim 1 to a substrate, and heating it.

[Claim 3] The formation approach of the film according to claim 2 which applies the constituent for film formation according to claim 1 to a substrate, heats at the temperature of under the decomposition temperature of the (B) component, is made to harden a part of (A) component, and is subsequently heated and stiffened at the temperature more than the decomposition temperature of the above-mentioned (B) component.

[Claim 4] The formation approach of the film according to claim 2 which applies the constituent for film formation according to claim 1 to a substrate, and is heated and stiffened at the temperature more than the decomposition temperature of the (B) component.

[Claim 5] Low consistency-ized film obtained by the formation approach of the film claim 2 - given in 4 any 1 terms.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL FIELD

---

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent for film formation which storage stability is a good constituent and can form in more detail the paint film which was excellent in the dielectric constant property etc. as an interlayer insulation film ingredient in a semiconductor device etc. about the constituent for film formation.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Conventionally, the silica (SiO<sub>2</sub>) film formed in vacuum processes, such as a CVD method, is used abundantly as an interlayer insulation film in a semiconductor device etc. And the insulator layer of the spreading mold which uses as a principal component the hydrolysis product of the tetra-alkoxy run called the SOG (Spin on Glass) film for the purpose of forming a recent years more uniform interlayer insulation film is also used. Moreover, the interlayer insulation film of a low dielectric constant which uses as a principal component polyorganosiloxane called organic [ SOG ] is developed with high integration of a semiconductor device etc. however, the conductor which was more excellent with the further high integration and the further multilayering of a semiconductor device etc. -- the electric insulation of a between requires -- having -- \*\*\*\* -- therefore -- more -- a low dielectric constant -- and the interlayer insulation film ingredient which is excellent in crack resistance is called for. [0003] So, the spreading setup-of-tooling product for insulator layer formation of a low dielectric constant is indicated by JP,6-181201,A as an interlayer insulation film ingredient. This spreading setup-of-tooling product has low absorptivity, it aims at offering the insulator layer of a semiconductor device excellent in crack-proof nature, and that configuration is a spreading setup-of-tooling product for insulator layer formation with which the number average molecular weight to which it comes to carry out condensation polymerization of the organometallic compound containing at least one sort of elements chosen from titanium, a zirconium, niobium, and a tantalum and the organic silicon compound which has at least one alkoxy group in intramolecular uses 500 or more oligomer as a principal component. However, the dielectric constant of the conventional inorganic system interlayer insulation film ingredient is 3.0 or more, and is inadequate for high integration.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

TECHNICAL PROBLEM

---

[Problem(s) to be Solved by the Invention] About the constituent for film formation for solving the above-mentioned trouble, storage stability of this invention is good, and the paint film obtained is excellent in a dielectric constant property etc., and aims it still more detailed at offering the constituent for film formation useful as an interlayer insulation film in a semiconductor device etc.

---

[Translation done.]

English Translation of JP, 2001-049174, A

\* NOTICES \*

1. This document has been translated by computer using translation software, PAT-Transer V7 produced by Cross Language Inc. So the translation may not reflect the original precisely.
2. The word which can not be translated is expressed by Japanese character.
3. The drawings and tables are not translated.

[Means to solve the Problems]

At least one kind of bletilla compound chosen by a crowd of compound ("compound (1) is said as follows) that the present invention was presented in the following general formula (1) (A) (A-1), compound (compound (2) is said as follows) presented in the following general formula (2) (A-2), compound (compound (3) is said as follows) presented in the following general formula (3) (Skywarrior), compound (compound (4) is said as follows) presented in follows general formula (4) (Skyhawk) and (A-5) compounds (compound (5) is said as follows) presented in follows general formula (5), the hydrolysate and the condensate (a (A-1) ingredient", "a (A-2) ingredient", "( Skywarrior) ingredient", "( Skyhawk) ingredient", "a (A-5) ingredient" are said as follows respectively),

$R_2R_3R_4Si(OR_1) \dots, (1)$

$R_2R_3Si(OR_1) 2 \dots (2)$

$R_2Si(OR_1) 3 \dots (3)$

$Si(OR_1) 4 \dots (4)$

[R1 - R4 is same, and it may be different, and organic group of 1 value, R show organic group of 2 values respectively, s and t are 0-1 integers, and 4-6 R1O bases are still .] which same, may be different in a general formula (5)

Polyeter, polyester, a polycarbonate and a membrane formation business composition including, at a minimum, containing one kind of organic polymer and (C) an alcohol system solvent and a ketone system solvent chosen among a crowd of poly Ann Hydra id are related to (B). The present invention applies a composition for membrane formation to a board next, a formation method of a membrane including heating is related to. Here, a composition for ,① membrane formation is applied to a board for a formation method of the membrane (B), it is heated with temperature less than resolution temperature of an ingredient (A), and an ingredient is rigidified partly, it is heated with temperature of higher than resolution temperature of the subsequently (B) ingredient, and it is rigidified, or a ,② above membrane formation business composition is applied to a board (B), what it is heated with temperature of higher than resolution temperature of an ingredient, and is rigidified is desirable. As for the present invention, low density to be provided by means of a formation method of the membrane is related to a membrane next.

[0006]

[Mode for carrying out the Invention]

The present invention uses a particular (B) organic polymer as the materials which, at a minimum,

form quality of many bores in one kind of bletilla compound, the hydrolysate and the condensate] again chosen as a base polymer forming a membrane (A) by a crowd of ingredient [compound (1) - (5) (A), a solvent is used as a solvent of a - (B) ingredient (C). Thus (A) be superior to storage stability, and a composition of the present invention containing a - (C) ingredient applies this composition to matrix such as silicon wafers by dipping or spin coat methods, when heat polycondensation of an ingredient is performed with an organic polymer and (C) the removal of a solvent by application of heat (A) (B) (A), an ingredient forms the vitreosity or a membrane of a colossalness macromolecule (B), and microporosity is formed by being removed the resolution an organic polymer. A dielectric constant is low, and a provided membrane is preferred as insulating film materials between the strata in semiconductor elements.

[0007]

An ingredient does not have all the R1O- bases of the compound (1) - (5) inside comprising the (A) ingredient to be hydrolyzed with the hydrolysate, and, for example, here, thing that only one is hydrolyzed, higher than 2 may be hydrolyzed thing or these mixtures (A). In addition, (A) the ti lah Nord basis of hydrolysate of compound (1) - (5) which comprised an ingredient (A) condensed, and Si-O-Si combination was formed, but, according to the present invention, it is not had to condense entirely, and it is the general idea that the thing which some a little ti lah Nord bases condensed, degree of condensation included different only mixtures in.

[0008]

The present invention gives an explanation about - (C) ingredients (A) as follows, subsequently it is explained in detail about methods for preparing of a composition of the present invention.

[0009]

An ingredient (A) ingredient is a bletilla compound of at least one kind chosen among a crowd of compound (1) - (5), this hydrolysate and this condensate (A), (A-1), of - (A-5) , at a minimum, it is one kind.

[0010]

It is same, and it may be different, and organic group of 1 value is left respectively, and, in the general formula (1) - (5), there is R1 - R4. An alkyl group, an aryl group, allyl group, the グリシジル basis can be nominated for organic group of this 1 value. Here, methyl radical, an ethyl group, a propyl group, butyl are nominated for an alkyl group, preferably it is carbon equation 1 to 5, and these alkyl groups may diverge with form of chain , even more particularly, hydrogen atoms may be substituted fluorine atoms for. In general formula (1) - (5), phenyl, naphthyl radical, methyl phenyl, ethyl phenyl, chlorophenyl, the ブロモフェニル basis, fluorophenyl can be nominated for an aryl group.

[0011]

As an operative example of a compound shown in a general formula (1), it is trimethyl methoxy bletilla, trimethyl ethoxy bletilla, trimethyl -n- propoxy bletilla, trimethyl -iso- propoxy bletilla, trimethyl -n- butoxy bletilla, trimethyl -sec- butoxy bletilla, trimethyl -tert- butoxy bletilla, trimethyl phenoxy bletilla, bird ethyl methoxy bletilla, bird ethyl ethoxy bletilla, triethyl -n-

propoxy bletilla, bird ethyl -iso- propoxy bletilla, bird ethyl -n- butoxy bletilla, bird ethyl -sec- butoxy bletilla, bird ethyl -tert- butoxy bletilla, triethyl phenoxy bletilla, tri-n- propyl methoxy bletilla, tri-n- propyl ethoxy bletilla, tri-n- propyl -n- propoxy bletilla, tri-n- propyl -iso- propoxy bletilla, tri-n- propyl -n- butoxy bletilla, tri-n- propyl -sec- butoxy bletilla, tri-n- propyl -tert- butoxy bletilla, tri-n- propyl - phenoxy bletilla, tri-iso- propyl methoxy bletilla, tri-iso- propyl ethoxy bletilla, tri-iso- propyl -n- propoxy bletilla, tri-iso- Propyl -iso- propoxy bletilla, tri-iso- propyl -n- butoxy bletilla, bird -iso- propyl -sec- butoxy bletilla, bird -iso- propyl -tert- butoxy bletilla, bird -iso- propyl - phenoxy bletilla, bird -n- butyl methoxy bletilla, tri-n- butyl ethoxy bletilla, bird -n- butyl -n- propoxy bletilla, tri-n- butyl -iso- propoxy bletilla, tri-n- butyl -n- butoxy bletilla, tri-n- butyl -sec- butoxy bletilla, tri-n- butyl -tert- butoxy bletilla, bird -n- butyl - phenoxy bletilla, tri-sec- butyl methoxy bletilla, tri-sec- butyl ethoxy bletilla, tri-sec- butyl -n- propoxy bletilla, tri-sec- butyl -iso- propoxy bletilla, tri-sec- butyl -n- butoxy bletilla, tri-sec- butyl -sec- butoxy bletilla, tri-sec- butyl -tert- butoxy bletilla, tri-sec- butyl - phenoxy bletilla, tri-tert- butyl methoxy bletilla, tri-tert- butyl ethoxy bletilla, tri-tert- butyl -n- propoxy bletilla, tri-tert- butyl -iso- A propoxy bletilla, a tri-tert- butyl -n- butoxy bletilla, a tri-tert- butyl -sec- butoxy bletilla, a tri-tert- butyl -tert- butoxy bletilla, a tri-tert- butyl - phenoxy bletilla, a triphenyl methoxy bletilla, a triphenyl - ethoxy bletilla, a triphenyl -n- propoxy bletilla, a triphenyl -iso- propoxy bletilla, a triphenyl -n- butoxy bletilla, a triphenyl -sec- butoxy bletilla, a triphenyl -tert- butoxy bletilla, a triphenyl phenoxy bletilla are given.

[0012]

As an operative example of a compound expressed in a general formula (2), it is dimethyl dimethoxy bletilla, dimethyl diethoxy bletilla, dimethyl - di-n- propoxy bletilla, dimethyl - di-iso- propoxy bletilla, dimethyl - di-n- butoxy bletilla, dimethyl - di-sec- butoxy bletilla, dimethyl - di-tert- butoxy bletilla, dimethyl diphenoxy bletilla, diethyl dimethoxy bletilla, diethyl diethoxy bletilla, diethyl - di-n- propoxy bletilla, diethyl - di-iso- propoxy bletilla, diethyl - di-n- butoxy bletilla, diethyl - di-sec- butoxy bletilla, diethyl - di-tert- butoxy bletilla, diethyl diphenoxy bletilla, di-n- propyl dimethoxy bletilla, di-n- propyl diethoxy bletilla, di-n- propyl - di-n- propoxy bletilla, di-n- propyl - di-iso- propoxy bletilla, di-n- propyl - di-n- butoxy bletilla, di-n- propyl - di-sec- butoxy bletilla, di-n- propyl - di-tert- butoxy bletilla, di-n- propyl - di- phenoxy bletilla, di-iso- propyl dimethoxy bletilla, di-iso- propyl diethoxy bletilla, di-iso- propyl - di-n- propoxy bletilla, di-iso- propyl - di-iso- propoxy bletilla, di-iso- propyl - di-n- butoxy bletilla, di-iso- propyl - di-sec- butoxy bletilla, di-iso- propyl - di-tert- butoxy bletilla, di-iso- propyl - di- phenoxy bletilla, di-n- butyl dimethoxy bletilla, di-n- butyl diethoxy bletilla, di-n- butyl - di-n- propoxy bletilla, di-n- butyl - di-iso- propoxy bletilla, di-n- butyl - di-n- butoxy bletilla, di-n- butyl - di-sec- butoxy bletilla, di-n- butyl - di-tert- butoxy bletilla, di-n- butyl - di- phenoxy bletilla, di-sec- butyl dimethoxy bletilla, di-sec- butyl diethoxy bletilla, di-sec- butyl - di-n- propoxy bletilla, di-sec- butyl - di-iso- propoxy bletilla, di-sec- butyl - di-n- butoxy bletilla, di-sec- butyl - di-sec- butoxy bletilla, di-sec- butyl - di-tert- butoxy bletilla, di-sec- butyl - di- phenoxy bletilla, di-tert- butyl dimethoxy bletilla, di-tert- butyl diethoxy bletilla, di-ter A t- butyl - di-n- propoxy bletilla, a di-tert- butyl - di-iso- propoxy



bletilla, a di-tert- butyl - di-n- butoxy bletilla, a di-tert- butyl - di-sec- butoxy bletilla, a di-tert- butyl - di-tert- butoxy bletilla, a di-tert- butyl - di- phenoxy bletilla, a diphenyl dimethoxy bletilla, a diphenyl - di- ethoxy bletilla, a diphenyl - di-n- propoxy bletilla, a diphenyl - di-iso- propoxy bletilla, a diphenyl - di-n- butoxy bletilla, a diphenyl - di-sec- butoxy bletilla, a diphenyl - di-tert- butoxy bletilla, a diphenyl diphenoxy bletilla are given.

[0013]

As a concrete example of a compound represented in a general formula (3), it is methyl trimethoxy bletilla, methyl bird ethoxy bletilla, methyl tri-n- propoxy bletilla, methyl bird -iso- propoxy bletilla, methyl bird -n- butoxy bletilla, methyl bird -sec- butoxy bletilla, methyl bird -tert- butoxy bletilla, methyl bird phenoxy bletilla, ethyl bird methoxy bletilla, ethyl bird ethoxy bletilla, ethyl bird -n- propoxy bletilla, ethyl bird -iso- propoxy bletilla, ethyl bird -n- butoxy bletilla, ethyl bird -sec- butoxy bletilla, ethyl bird -tert- butoxy bletilla, ethyl bird phenoxy bletilla, n- propyl bird methoxy bletilla, n- propyl bird ethoxy bletilla, n- propyl bird -n- propoxy bletilla, n- propyl bird -iso- propoxy bletilla, n- propyl bird -n- butoxy bletilla, n- propyl bird -sec- butoxy bletilla, n- propyl bird -tert- butoxy bletilla, n- propyl bird phenoxy bletilla, i- propyl bird methoxy bletilla, i- propyl bird ethoxy bletilla, i- propyl bird -n- propoxy bletilla, i- propyl bird -iso- propoxy bletilla, i- Pooh A ロピルトリ -n- butoxy bletilla, an i- propyl bird -sec- butoxy bletilla, an i- propyl tri-tert- butoxy bletilla, an i- propyl triphenoxy bletilla, a n- butyl bird methoxy bletilla, a n- butyl triethoxy bletilla, a n- butyl tri-n- propoxy bletilla, a n- butyl tri-iso- propoxy bletilla, a n- butyl bird -n- butoxy bletilla, a n- butyl tri-sec- butoxy bletilla, a n- butyl tri-tert- butoxy bletilla, a n- butyl triphenoxy bletilla, a sec- butyl bird methoxy bletilla, a sec- butyl - bird ethoxy bletilla, a sec- butyl - bird -n- propoxy bletilla, a sec- butyl - bird -iso- propoxy bletilla, a sec- butyl - bird -n- butoxy bletilla, a sec- butyl - bird -sec- butoxy bletilla, a sec- butyl - bird -tert- butoxy bletilla, a sec- butyl - bird phenoxy bletilla, a t- butyl bird methoxy bletilla, a t- butyl bird ethoxy bletilla, a t- butyl bird -n- propoxy bletilla, a t- butyl bird -iso- propoxy bletilla, a t- butyl bird -n- butoxy bletilla, a t- butyl bird -sec- butoxy bletilla, a t- butyl bird -tert- butoxy bletilla, a t- butyl bird phenoxy bletilla, phenyl trimethoxy bletilla, phenyl bird ethoxy bletilla, phenyl bird -n- propoxy bletilla, phenyl bird -iso- propoxy bletilla, phenyl bird -n- butoxy bletilla, phenyl bird -sec- butoxy bletilla, phenyl bird -tert- butoxy bletilla, phenyl bird phenoxy bletilla, などの others, vinyl bird methoxy bletilla, vinyl bird ethoxy bletilla,  $\gamma$  - Amino propyl bird methoxy bletilla,  $\gamma$  - Amino propyl bird ethoxy bletilla,  $\gamma$  - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン,  $\gamma$  - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン,  $\gamma$  - トリフロプロピルトリメトキシシラン,  $\gamma$  - トリフロプロピルトリエトキシシラン are given.

[0014]

For an operative example of a compound presented in a general formula (4), a teth lam Japanese crested ibis ti bletilla, a tetraethoxy bletilla, a tetra-n- propoxy bletilla, a tetra-iso- propoxy bletilla, tetra-n- black fly xylan, a tetra-sec- butoxy bletilla, a tetra-tert- butoxy bletilla, a tetraphenoxy bletilla are given.

[0015]

Preferably a teth lam Japanese crested ibis ti bletilla, a tetraethoxy bletilla, a tetra-n- propoxy

bletilla, a tetra-iso- propoxy bletilla, a methyl trimethoxy bletilla, a methyl bird ethoxy bletilla, a methyl bird -n- propoxy bletilla, a methyl bird -iso- propoxy bletilla, a phenyl bird methoxy bletilla, a phenyl bird ethoxy bletilla, a dimethyl dimethoxy bletilla, a dimethyl diethoxy bletilla, a diphenyl dimethoxy bletilla, a diphenyl diethoxy bletilla, a trimethyl methoxy bletilla, a trimethyl ethoxy bletilla appear, and, among compound (1) - (4), there is, particularly preferably teth lam Japanese crested ibis xylan, a tetraethoxy bletilla, a methyl bird methoxy bletilla, a methyl bird ethoxy bletilla, a dimethyl dimethoxy bletilla, a dimethyl diethoxy bletilla, a trimethyl methoxy bletilla, a trimethyl ethoxy bletilla appear, and there is. These compound (1) - (4) may use one kind or more than two kinds at the same time.

[0016]

On the other hand, in the general formula (5), R shows organic group of 2 values, s and t show 0-1 integers. Here, alkylene groups, the Arie Ren basis can be nominated for organic group of 2 values in the general formula (5). Here, methyl group, ethylene group are nominated for alkylene groups, preferably it is carbon equation 1 to 2, and hydrogen atoms may be substituted fluorine atoms for more. In addition, in a general formula (5), phenylene radical, the naphthalene basis can be nominated for the Arie Ren basis.

[0017]

For an operative example of a compound presented in a general formula (5), screw (triArco Kishi Cyril) methane such as screw (trimethoxy Cyril) methane, screw (triethoxy Cyril) methane, screw (tri-n- propoxy Cyril) methane, screw (tri-i- propoxy Cyril) methane, screw (tri-n- butoxy Cyril) methane, screw (tri-sec- butoxy Cyril) methane, screw (tri-t- butoxy Cyril) methane,

[0018]

1,2- screw (triArco Kishi Cyril) ethane such as 1,2- screw (trimethoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (triethoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (tri-n- propoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (tri-i- propoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (tri-n- butoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (tri-sec- butoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (tri-t- butoxy Cyril) ethane,

[0019]

One - (diArco Kishi methyl Cyril) -1 - (triArco Kishi Cyril) methane such as one - (dimethoxy methyl Cyril) -1 - (trimethoxy Cyril) methane, one - (diethoxy methyl Cyril) -1 - (triethoxy Cyril) methane, one - (di-n- propoxy methyl Cyril) -1 - (tri-n- propoxy Cyril) methane, one - (di-i- propoxy methyl Cyril) -1 - (tri-i- propoxy Cyril) methane, one - (di-n- butoxy methyl Cyril) -1 - (tri-n- butoxy Cyril) methane, one - (di-sec- butoxy methyl Cyril) -1 - (tri-sec- butoxy Cyril) methane, one - (di-t- butoxy methyl Cyril) -1 - (tri-t- butoxy Cyril) methane,

[0020]

One - (diArco Kishi methyl Cyril) -2 - (triArco Kishi Cyril) ethane such as one - (dimethoxy methyl Cyril) -2 - (trimethoxy Cyril) ethane, one - (diethoxy methyl Cyril) -2 - (triethoxy Cyril) ethane, one - (di-n- propoxy methyl Cyril) -2 - (tri-n- propoxy Cyril) ethane, one - (di-i- propoxy methyl Cyril) -2 - (tri-i- propoxy Cyril) ethane, one - (di-n- butoxy methyl Cyril) -2 - (tri-n- butoxy Cyril) ethane, one - (di-sec- butoxy methyl Cyril) -2 - (tri-sec- butoxy Cyril) ethane, one - (di-t- butoxy methyl Cyril) -2 -

(tri-t- butoxy Cyril) ethane,

[0021]

Screw (diArco Kishi methyl Cyril) methane such as screw (dimethoxy methyl Cyril) methane, screw (diethoxy methyl Cyril) methane, screw (di-n- propoxy methyl Cyril) methane, screw (di-i- propoxy methyl Cyril) methane, screw (di-n- butoxy methyl Cyril) methane, screw (di-sec- butoxy methyl Cyril) methane, screw (di-t- butoxy methyl Cyril) methane, 1,2- screw (diArco Kishi methyl Cyril) ethane such as 1,2- screw (dimethoxy methyl Cyril) ethane, 1,2- screw (diethoxy methyl Cyril) ethane, 1,2- screw (di-n- propoxy methyl Cyril) ethane, 1,2- screw (di-i- propoxy methyl Cyril) ethane, 1,2- screw (di-n- butoxy methyl Cyril) ethane, 1,2- screw (di-sec- butoxy methyl Cyril) ethane, 1,2- screw (di-t- butoxy methyl Cyril) ethane,

[0022]

1,2- screw (trimethoxy Cyril) benzene, 1,2- screw (triethoxy Cyril) benzene, 1,2- screw (tri-n- propoxy Cyril) benzene, 1,2- screw (tri-i- propoxy Cyril) benzene, 1,2- screw (tri-n- butoxy Cyril) benzene, 1,2- screw (tri-sec- butoxy Cyril) benzene, 1,2- screw (tri-t- butoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (trimethoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (triethoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (tri-n- propoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (tri-i- propoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (tri-n- butoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (tri-sec- butoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (tri-t- butoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (trimethoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (triethoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (tri-n- propoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (tri-i- propoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (tri-n- butoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (tri-sec- butoxy Cyril) benzene, 1,

Screw (triArco Kishi Cyril) benzene such as four - screw (tri-t- butoxy Cyril) benzene can give. These compounds (5) may use one kind or more than two kinds at the same time.

[0023]

In above compounds (5), screw (triArco Kishi Cyril) methane such as screw (trimethoxy Cyril) methane, screw (triethoxy Cyril) methane, 1,2- screw (triArco Kishi Cyril) ethane such as 1,2- screw (trimethoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (triethoxy Cyril) ethane, One - (diArco Kishi methyl Cyril) -1 - (triArco Kishi Cyril) methane such as one - (dimethoxy methyl Cyril) -1 - (trimethoxy Cyril) methane, one - (diethoxy methyl Cyril) -1 - (triethoxy Cyril) methane, One - (diArco Kishi methyl Cyril) -2 - (triArco Kishi Cyril) ethane such as one - (dimethoxy methyl Cyril) -2 - (trimethoxy Cyril) ethane, one - (diethoxy methyl Cyril) -2 - (triethoxy Cyril) ethane, Screw (diArco Kishi methyl Cyril) methane such as screw (dimethoxy methyl Cyril) methane, screw (diethoxy methyl Cyril) methane, 1,2- screw (diArco Kishi methyl Cyril) ethane such as 1,2- screw (dimethoxy methyl Cyril) ethane, 1,2- screw (diethoxy methyl Cyril) ethane, Screw (triArco Kishi Cyril) benzene such as 1,2- screw (trimethoxy Cyril) benzene, 1,2- screw (triethoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (trimethoxy Cyril) benzene, 1,3- screw (triethoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (trimethoxy Cyril) benzene, 1,4- screw (triethoxy Cyril) benzene, It is preferable ㇏, particularly, screw (triArco Kishi Cyril) methane such as screw (trimethoxy Cyril) methane, screw (triethoxy Cyril) methane, 1,2- screw (triArco Kishi Cyril) ethane such as 1,2- screw (trimethoxy Cyril) ethane, 1,2- screw (triethoxy Cyril) ethane is preferable. These may use one kind or more than two kinds at the same time.

[0024]

Compound (1) - (5) comprising the (A) ingredient is hydrolyzed, when it makes condense, per basis 1 mol presented in R1O-, what preferred, it adds water of 0.3-2.5 mol to to use water of 0.25-3 mol is particularly desirable. If quantity of water to add is a price in a range of 0.25-3 mol, there is not the fear that uniformity of coating deteriorates, and the reason is because, in addition, there are little hydrolysis and fear of deposition and gelation of a polymer of the whole condensation reaction.

[0025]

Compound (1) - (5) comprising an ingredient (A) is hydrolyzed, when it makes condense, a catalyst may be used. Metal chelate, an organic acid, mineral acid, an organic base, an inorganic base can be nominated for a catalyst to use in this case.

[0026]

Ethoxy matter (アセチルアセトナート) titanium, for example, trifor metal chelate, tri-n- propoxy person (アセチルアセトナート) titanium, bird -i- propoxy person (アセチルアセトナート) titanium, bird -n- butoxy thing (アセチルアセトナート) titanium, tri-sec- butoxy thing (アセチルアセトナート) titanium, tri-t- butoxy thing (アセチルアセトナート) titanium, diethoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-n- propoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-i- propoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-n- butoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-sec- butoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, di-t- butoxy screw (アセチルアセトナート) titanium, monoethoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, mono-n- propoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, mono-i- propoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, mono-n- butoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, mono-sec- butoxy tris (アセチルアセトナート) titanium,

Thing -t- butoxy tris (アセチルアセトナート) titanium, tetrakiss (アセチルアセトナート) titanium, triethoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-n- propoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-i- propoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-n- butoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-sec- butoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, tri-t- butoxy thing (エチルアセトアセテート) titanium, diethoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-n- propoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-i- propoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-n- butoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-sec- butoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, di-t- butoxy screw (エチルアセトアセテート) titanium, monoethoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, mono-n- propoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, mono-i- propoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium,

Titanium chelate such as thing -n- butoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, thing -sec- butoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, thing -t- butoxy tris (エチルアセトアセテート) titanium, tetrakiss (エチルアセトアセテート) titanium, mono(アセチルアセトナート) tris (エチルアセトアセテート) titanium, screw (アセチルアセトナート) screw (エチルアセトアセテート) titanium, tris (アセチルアセトナート) thing (エチルアセトアセテート) titanium,

[0027]

Triethoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, tri-n- propoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, tri-i- propoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, tri-n- butoxy thing (アセチルアセ

トナート) zirconium, tri-sec- butoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, tri-t- butoxy thing (アセチルアセトナート) zirconium, diethoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-n- propoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-i- propoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-n- butoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-sec- butoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, di-t- butoxy screw (アセチルアセトナート) zirconium, monoethoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, mono-n- propoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, mono-i- propoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, mono-n- butoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium,

Thing -sec- butoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, thing -t- butoxy tris (アセチルアセトナート) zirconium, tetrakiss (アセチルアセトナート) zirconium, triethoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-n- propoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-i- propoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-n- butoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-sec- butoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, tri-t- butoxy thing (エチルアセトアセテート) zirconium, diethoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-n- propoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-i- propoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-n- butoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-sec- butoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, di-t- butoxy screw (エチルアセトアセテート) zirconium, monoethoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium,

Zirconium chelate such as thing -n- propoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, thing -i- propoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, thing -n- butoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, mono-sec- butoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, mono-t- butoxy tris (エチルアセトアセテート) zirconium, tetrakiss (エチルアセトアセテート) zirconium, mono(アセチルアセトナート) tris (エチルアセトアセテート) zirconium, screw (アセチルアセトナート) screw (エチルアセトアセテート) zirconium, tris (アセチルアセトナート) thing (エチルアセトアセテート) zirconium,

[0028]

Aluminum chelate such as tris (アセチルアセトナート) aluminum, tris (エチルアセトアセテート) aluminum can give.

[0029]

For example, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, pentanoic acid, hexanoic acid, heptane acid, octane acid, nonane acid, decanoic acid are oxalic, and, for an organic acid, maleic acid, methylmalonic acid, adipic acid, a sebacate, gallic acid, butyric acid, merit acid, arachidonic acid, Japanese star anise acid, two - ethyl hexanoic acid, oleic acid, stearic acid, linoleic acid, Reno lane acid, salicylic acid, benzoic acid, p-aminobenzoic acid, p- toluene sulfonic acid, benzene sulfonic acid, chloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, trifluoroacetic acid, a formic acid, malonic acid, sulfonic acid, phthalic acid, fumaric acid, citric acid, tartaric acid can be given. For example, hydrochloric acid, nitric acid, sulfuric acid, フッ acid, phosphoric acid can be nominated for mineral acid.

[0030]

For example, pyridine, pyrrol, piperazine, pyrrolidine, a piperidine, picoline, trimethylamine, triethylamine, monoethanolamine, diethanolamine, dimethyl monoethanolamine, monomethyl

diethanolamine, a triethanolamine, ジアザビシクロオクラン, ジアザビシクロノナン, ジアザビシクロウンデセン, a tetramethyl ammonium high mud oxide can be nominated for an organic base. For example, ammonia, sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a barium hydroxide, calcium hydroxide can be nominated for an inorganic base.

[0031]

Metal chelate, an organic acid, mineral acid are preferable, and preferably, among these catalysts, an organic acid can be given. For an organic acid, acetic acid in particular is oxalic, and maleic acid, malonic acid are preferable. When an organic acid is used as a catalyst, there is little fear of hydrolysis and deposition and gelation of a polymer during a condensation reaction, preferred. These catalysts may use one kind or more than two kinds at the same time.

[0032]

0.00001-0.05 mol are preferable, and quantity of use of the catalyst is usually 0.00001-0.01 mol as against gross weight 1 mol of the R1O basis of compound (1) - (5).

[0033]

When an ingredient is condensate of compound (1) - (5) (A), the molecular weight is weight average molecular weight of polystyrene conversion, and preferably preferably 700-200000 are usually around 1,000-100,000s 500-300000.

[0034]

In addition, in the present invention, it is preferable it is essentially based on an ingredient for an ingredient (Skywarrior) (A), and to use. In that case, (A-1) an ingredient is combined with an ingredient (Skywarrior), and (A-2), (Skyhawk) can be used (A-5). Preferably, a ratio of an ingredient when it was essentially based on an ingredient (Skywarrior) (A-1) is less than 20 percents by weight. There are a case more than 20 percents by weight, the case that mechanical strength becomes insufficient of provided coating. Preferably, a ratio of an ingredient when it was essentially based on an ingredient (Skywarrior) (A-2) is less than 50 percents by weight. There are a case more than 50 percents by weight, the case that mechanical strength becomes insufficient of provided coating. Preferably, a ratio of an ingredient when it was essentially based on an ingredient (Skywarrior) (Skyhawk) is less than 50 percents by weight. A case more than 50 percents by weight, water absorptivity of provided coating become high, and there is the case that an electric characteristic deteriorates of coating. Preferably, a ratio of an ingredient when it was essentially based on an ingredient (Skywarrior) (A-5) is less than 50 percents by weight. A case more than 50 percents by weight, water absorptivity of provided coating become high, and there is the case that an electric characteristic deteriorates of coating. In addition, with complete hydrolysis condensate, the SiOR1 basis of compound (1) - (5) hydrolyzes 100%, and, in the present invention, the SiOH basis is become, even more particularly, it completely condenses, and the thing that it was is said to siloxane structure.

[0035]

An organic polymer (B) ingredient is polyeter, polyester, polycarbonate and at least one kind chosen among a crowd of poly Ann Hydra id (B).

[0036]

Of these, (B) poly alkylene glycols compound of carbon equation 2 to 12 can be nominated for polyeter comprising an ingredient, for example, polyethylene glycol, a polypropylene glycol, poly, other than trimethylene glycols, polytetramethylene glycol, ポリペンタメチレングリコール, poly hexamethylene glycol, polyethylene glycol - polypropylene glycol block copolymer, polyethylene glycol - polytetramethylene glycol block copolymer, polyethylene glycol - polypropylene glycol - polyethylene glycol block copolymer and the methyl ether, ethyl ether, propyl ether, trimethoxy Cyril ether, triethoxy Cyril ether, tripropoxy Cyril ether, trimethoxy Cyril methyl ether, triethoxy Cyril methyl ether, two - birds methoxy Cyril ethyl ether, two - bird ethoxy Cyril ethyl ether, three - birds methoxy Cyril propyl ether, three - bird ethoxy Cyril propyl ether, polyethylene glycol thing pentyl ether, polyethylene glycol thing hexyl ether,

ポリエチレングリコールモノペプチルエーテル, polyethylene glycol thing octyl ether, polyethylene glycol thing nonyl ether, ポリエチレングリコールモノデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノウンデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノドデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノトリデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノテトラデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノペンタデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノヘキサデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノヘプタデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノオクタデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノノナデカニルエーテル, ポリエチレングリコールモノイコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノヘニコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノドコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノトリコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノテトラコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノペンタコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノヘキサコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノヘプタコサニルエーテル,

Polyethylene glycol alkyl ether derivatives such as ポリエチレングリコールモノオクタコサニルエーテル, ポリエチレングリコールモノノナコサニルエーテル, polyethylene glycol alkyl ethers such as ポリエチレングリコールモノトリアコンタニルエーテル and the methyl ether, ethyl ether, propyl ether, trimethoxy Cyril ether, triethoxy Cyril ether, tripropoxy Cyril ether, trimethoxy Cyril methyl ether, triethoxy Cyril methyl ether, two - birds methoxy Cyril ethyl ether, two - bird ethoxy Cyril ethyl ether, three - birds methoxy Cyril propyl ether, three - bird ethoxy Cyril propyl ether,

[0037]

Polyethylene glycol thing -p- methyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- ethyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- propyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- butyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- pentyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- hexyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- ペプチルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- octyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- nonyl phenyl ether, polyethylene glycol thing -p- デカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ウンデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ドデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- トリデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- テトラデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ペンタデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ヘキサデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ヘプタデカニルフェニルエーテル,

Polyethylene glycol -p- alkyl phenyl ether derivatives such as polyethylene glycol thing -p- オクタデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ノナデカニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- イコサニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ヘニコサニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- ドコサニルフェニルエーテル, polyethylene glycol thing -p- トリコサニルフェニルエーテル, polyethylene glycol -p- alkyl phenyl ethers such as polyethylene glycol thing -p- テトラコサニルフェニルエーテル and the methyl ether, ethyl ether, propyl ether, trimethoxy Cyril ether, triethoxy Cyril ether, tripropoxy Cyril ether, trimethoxy Cyril methyl ether, triethoxy Cyril methyl ether, two - birds methoxy Cyril ethyl ether, two - bird ethoxy Cyril ethyl ether, three - birds methoxy Cyril propyl ether, three - bird ethoxy Cyril propyl ether, [0038]

Polyethylene glycol thing pentanoic acid ester, polyethylene glycol thing hexanoic acid ester, polyethylene glycol thing heptane acid ester, polyethylene glycol thing octane acid ester, polyethylene glycol thing nonane acid ester, polyethylene glycol thing decanoic acid ester, a polyethylene glycol thing, yes, decanoic acid ester, polyethylene glycol thing dodecanoic acid ester, polyethylene glycol thing tridecane acid ester, polyethylene glycol thing tetra decanoic acid ester, polyethylene glycol thing pen knotweed can acid ester, polyethylene glycol thing hexadeconic acid ester, polyethylene glycol thing heptadecanoic acid ester, polyethylene glycol thing octadecanoic acid ester, polyethylene glycol thing Nona decanoic acid ester, polyethylene glycol thing icosanoic acid ester, ポリエチレングリコールモノヘニコサン acid ester, polyethylene glycol thing doh Kosan acid ester, polyethylene glycol thing tricot sun acid ester, polyethylene glycol thing tetra Kosan acid ester, polyethylene glycol thing pen kite sun acid ester,

Polyethylene glycol alkyl acid ester derivatives such as ポリエチレングリコールモノヘキサコサン acid ester, ポリエチレングリコールモノヘプタコサン acid ester, ポリエチレングリコールモノオクタコサン acid ester, polyethylene glycol thing Nona Kosan acid ester, polyethylene glycol alkyl acid esters such as polyethylene glycol monothoria Kon tongue acid ester and the methyl ether, ethyl ether, propyl ether, trimethoxy Cyril ether, triethoxy Cyril ether, tripropoxy Cyril ether, trimethoxy Cyril methyl ether, triethoxy Cyril methyl ether, two - birds methoxy Cyril ethyl ether, two - bird ethoxy Cyril ethyl ether, three - birds methoxy Cyril propyl ether, three - bird ethoxy Cyril propyl ether can be given. Or, as for these polyeter, one kind can use more than two kinds together alone.

[0039]

Weight average molecular weight of polystyrene conversion of polyeter is usual, and preferably particularly preferably, 300-300000, 300-200000 are 300-100000.

[0040]

In addition, (B), for polyester comprising an ingredient, a compound a fatty series chain of carbon equation 2 to 12 and ester linkage are repeated, and to include by the end of a unit can be given, for example, poly mosquito professional lactone, ポリピバロラクトン, ポリエチレンオキサレート, ポリエチレンマロネート, ポリエチレンスクシネート, ポリエチレングリタレート, ポリエチレンアジペート, ポリエチレンピメレート, ポリエチレンスベレート, ポリエチレンアゼラート, ポリエチレンセバケート, ポリプロピレンオキサレート, ポリプロピレンマロネート, ポリプロピレンスクシネート, ポ



リプロピレングリタレート, ポリプロピレンアジペート, ポリプロピレンピメレート, ポリプロピレンスベレート, ポリプロピレンアゼラート, ポリプロピレンセバケート, ポリブチレンオキサレート, ポリブチレンマロネート, ポリブチレンスクシネート, ポリブチレングリタレート, ポリブチレンアジペート, ポリブチレンピメレート, ポリブチレンスベレート, ポリブチレンアゼラート, ポリブチレンセバケート, ポリオキシジエチレンオキサレート, ポリオキシジエチレンマロネート, ポリオキシジエチレンスクシネート, ポリオキシジエチレングリタレート,

ポリオキシジエチレンアジペート, ポリオキシジエチレンピメレート, ポリオキシジエチレンスベレート, ポリオキシジエチレンアゼラート, ポリオキシジエチレンセバケート, などの fatty series polyesters and the methyl ether, ethyl ether, propyl ether, trimethoxy Cyril ether, triethoxy Cyril ether, tripropoxy Cyril ether, trimethoxy Cyril methyl ether, triethoxy Cyril methyl ether, two - birds methoxy Cyril ethyl ether, two - bird ethoxy Cyril ethyl ether, three - birds methoxy Cyril propyl ether, three - bird ethoxy Cyril propyl ether, methyl ester, ethyl ester, propyl ester, trimethoxy Cyril ester, triethoxy Cyril ester, tripropoxy Cyril ester, trimethoxy Cyril methyl ester, triethoxy Cyril methyl ester, two - birds methoxy Cyril ethyl ester, two - bird ethoxy Cyril ethyl ester, three - birds methoxy Cyril propyl ester, fatty series polyester alkyl ether derivatives such as three - bird ethoxy Cyril propyl ester and a fatty series polyester alkyl ester derivative are given. Or, as for these polyester, one kind can use more than two kinds together alone.

[0041]

Weight average molecular weight of polystyrene conversion of polyester is usual, and preferably particularly preferably, 300-300000, 300-200000 are 300-100000.

[0042]

Even more particularly, (B) a fatty series polycarbonate of carbon equation 2 to 12 can be nominated for a polycarbonate comprising an ingredient, for example, polyethylene carbonate, poly propylene carbonate, poly bird methylene carbonate, poly tetra methylene carbonate, ポリペンタメチレンカーボネート, poly hexamethylene carbonate, ポリヘプタメチレンカーボネート, poliomyelitis Kuta methylene carbonate, poly Nona methylene carbonate, poly da methylene carbonate, poliomyelitis Kishi diethylene carbonate, poly - 3,6- diOki ti octane carbonate, 3,6,9- poly - trio Kishi, yes, decane carbonate, poliomyelitis Kishi dipropylene carbonate, poly cyclopentane carbonate, poly cyclohexane carbonate, equal の fatty series polycarbonate and the methyl ester, ethyl ester, propyl ester, trimethoxy Cyril ester, triethoxy Cyril ester, tripropoxy Cyril ester, trimethoxy Cyril methyl ester, triethoxy Cyril methyl ester, two - birds methoxy Cyril ethyl ester, two - bird ethoxy Cyril ethyl ester, three - birds methoxy Cyril propyl ester,

Fatty series polycarbonate alkyl ester derivatives such as three - bird ethoxy Cyril propyl ester are given. Or, as for these polycarbonates, one kind can use more than two kinds together alone.

[0043]

Weight average molecular weight of polystyrene conversion of a polycarbonate is usual, and preferably particularly preferably, 300-300000, 300-200000 are 300-100000.

[0044]

Even more particularly, (B), for poly Ann Hydra id comprising an ingredient, provided poly Ann

Hydra id is given by fatty series dicarboxylic acid of carbon equation 2 to 12, for example, fatty series poly Ann Hydra id alkyl ester derivatives such as ポリオキサリックアンハイドライド, poly Maro Nick Ann Hyde ride, police comb Nick Ann Hyde ride, ポリグルタリックアンハイドライド, poly horse mackerel pick Ann Hyde ride, ポリピメリックアンハイドライド, police Berwick Ann Hyde ride, ポリアゼライックアンハイドライド, ポリセバシックアンハイドライド, などの fatty series poly Ann Hyde ride and the methyl ester, ethyl ester, propyl ester, trimethoxy Cyril ester, triethoxy Cyril ester, tripropoxy Cyril ester, trimethoxy Cyril methyl ester, triethoxy Cyril methyl ester, two - birds methoxy Cyril ethyl ester, two - bird ethoxy Cyril ethyl ester, three - birds methoxy Cyril propyl ester, three - bird ethoxy Cyril propyl ester are given. Or, as for these poly Ann Hydra id, one kind can use more than two kinds together alone.

[0045]

Weight average molecular weight of polystyrene conversion of poly Ann Hydra id is usual, and preferably particularly preferably, 300-300000, 300-200000 are 300-100000.

[0046]

The above-mentioned (B) organic polymer mixes one kind or more than two kinds, and it can be used. Density of the coating which is provided by using the (B) ingredient in the present invention is decreased, a low dielectric constant can be achieved, it is useful as insulating film between the strata in semiconductor elements. 1-80 w/t parts are preferable, and quantity of use of an organic polymer is usually 5-65 w/t parts for 100 ingredient (complete hydrolysis condensate conversion) w/t parts (A) (B). When it is less than one w/t part, and an effect to lower a dielectric constant is small, and one, 80 w/t parts are exceeded, strength of a machine falls.

[0047]

A composition for membrane formation of the solvent present invention dissolves an ingredient and (B) an organic polymer in an alcohol system solvent and a ketone system solvent (C) (A) (C), it is dispersedly. When a solvent pro-alcohol and a ketone system solvent are used as a solvent (C), a composition superior application characteristics in in excellence and storage stability is provided.

[0048]

For a solvent affiliated with alcohol here, methanol, ethanol, n- propanol, i- propanol, n- butanol, i- butanol, sec- butanol, t- butanol, n- pentanol, i- pentanol, two - methyl butanol, sec- pentanol, t- pentanol, three - methoxy butanol, n- ヘキサノール, two - methyl pentanol, sec- ヘキサノール, two - ethyl butanol, sec- ヘプタノール, ヘプタノール -3, n- octanol, two - ethylhexanol, sec- octanol, n- nonyl alcohol, 2,6- ジメチルヘプタノール -4s, n- decanol, sec-, yes, monoalcohol system solvents such as decyl alcohol, trimethyl nonyl alcohol, sec- tetra decyl alcohol, sec- ヘプタデシルアルコール, phenol, cyclohexanol, methylcyclohexanol, 3,3,5- bird methylcyclohexanol, a benzyl alcohol, diacetone alcohol,

[0049]

Polyol system solvents such as an ethylene glycol, 1,2- propylene glycol, 1,3- butylene glycols, pentanediol - 2,4, two - methyl pentanediol - 2,4, hexanediol - 2,5, heptane diol - 2,4, two - ethyl hexanediol - 1,3, diethylene glycol, dipropylene glycol, a triethylene glycol, tripropylene glycol,

Polyhydric alcohol portion ether system solvents such as ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol thing ethyl ether, ethylene glycol thing propyl ether, ethylene glycol thing butyl ether, ethylene glycol thing hexyl ether, ethylene glycol thing phenyl ether, ethylene glycol thing -2-ethyl butyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol thing ethyl ether, diethylene glycol thing propyl ether, diethylene glycol thing butyl ether, diethylene glycol thing hexyl ether, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol thing ethyl ether, propylene glycol thing propyl ether, propylene glycol thing butyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol thing ethyl ether, dipropylene glycol thing propyl ether can give. These alcohol system solvent may use one kind or more than two kinds at the same time.

[0050]

A n- propanol, an i- propanol, n- butanol, i- butanol, sec- butanol, t- butanol, n- pentanol, i- pentanol, two - methyl butanol, sec- pentanol, t- pentanol, three - methoxy butanol, n- ヘキサノール, two - methyl pentanol, sec- ヘキサノール, two - ethyl butanol, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol thing ethyl ether, propylene glycol thing propyl ether, propylene glycol thing butyl ether are desirable for these among alcohol system solvents.

[0051]

For a ketone system solvent, □- diketones such as acetyl acetone, 2,4- hexanedione, 2,4- heptane dione, 3,5- heptane dione, 2,4- octane dione, 3,5- octane dione, 2,4- nonane dione, 3,5- nonane dione, five 2,4- - methyl - hexanedione, 2,2,6,6- 3,5- tetra methyl - heptane dione, 1,1,1,5,5,5- 2,4- ヘキサフルオロ - heptane dione are given other than acetone, a methyl ethyl ketone, a methyl -n- propyl ketone, a methyl -n- butyl ketone, a diethyl ketone, a methyl -i- butyl ketone, a methyl -n- pentyl ketone, an ethyl -n- butyl ketone, a methyl -n- hexyl ketone, a di-i- butyl ketone, trimethyl Nona non, cyclohexanone, two - hexanone, methyl cyclohexanone, 2,4- pentane dione, acetonyl acetone, acetophenone, fen jun. These ketones system solvent may use one kind or more than two kinds at the same time. The above-mentioned (C) solvent mixes one kind or more than two kinds, and it can be used. As for the composition for membrane formation of the present invention, it is with a superior composition in storage stability by using the (C) solvent.

[0052]

A composition for membrane formation of the present invention contains the (C) solvent (A), but compound (1) - (5) comprising an ingredient is hydrolyzed and when it condenses, a similar solvent can be used.

[0053]

Of continuing intermittently or water diluted in water or the (C) solvents by the end of the solvent which made compound (1) - (5) comprising an ingredient (A) dissolve is added serially to be concrete. In doing so, it dissolves at the time of water addition underwater or a catalyst may add by the end of a solvent beforehand, and it may be scattered. Preferably, for reaction temperature of this case, 0-100 degrees Celsius are usually 15-90 degrees Celsius.

[0054]

Ingredients such as colloidal silica, colloidal alumina, a surfactant may be added in a composition

for membrane formation to be provided with the other additive present invention. For example, it is the dispersions which dispersed to the hydrophilic organic solvent in a silicic anhydride of a high purity, and preferably, with colloidal silica, density 10-40 are usually things of percent by weight degree 5-30m □ ave. particle size in 10-20m □, a solid. For example, for colloidal silica, it is made in Nissan Chemical Industries, Ltd., methanol silica sol and isopropanol silica sol, It is made in Catalysts & Chemicals Industries Co.,Ltd., and Oscar is nominated. Alumina sol 520 made in Nissan Chemical Industries, Ltd. for colloidal alumina, 100, 200, Alumina clear sol made in Kawaken Fine Chemical Co.,Ltd., alumina sol 10, 132 are given. For example, nonionic surfactants, an anion system surfactant, a cation system surfactant, a two different characters surfactant are nominated for a surfactant, besides, a silicone system surfactant, poly alkylene Oki Cyd system surfactant, a 含 fluorine surfactant can be given.

[0055]

If a composition for membrane formation of the methods for preparing present invention of a composition for membrane formation is prepared, when it is done in case, for example, (C), among solvents, compound (1) - (5) comprising an ingredient (A) is mixed, and water is added for a continuous mark or an intermittent continuation, and it is hydrolyzed, it condenses (A), after having prepared an ingredient, an organic polymer should be added in this (B), is not limited to particularly.

[0056]

Methods of the following ①~④ can be nominated for an operative example of methods for preparing of a composition of the present invention.

① After water of predetermined quantity was added into compound (1) - (5) which comprised an ingredient (A) and (C) a mixture comprising solvents, and having performed hydrolysis / a condensation reaction (B), it is the method how an ingredient is mixed.

② After having performed hydrolysis, a condensation reaction of continuing or and water of predetermined quantity was added in compound (1) - (5) which comprised an ingredient (A) and (C) a mixture comprising ingredients intermittently (B), it is the method how an ingredient is mixed.

③ Compound (1) - (5) comprising an ingredient (A), a method water of predetermined quantity is added into an ingredient and (C) a mixture comprising ingredients (B), and to perform hydrolysis / a condensation reaction.

④ Compound (1) - (5) comprising an ingredient (A) is hydrolyzed (B) of continuing or and water of predetermined quantity is added in an ingredient and (C) a mixture comprising ingredients intermittently, it is a method to perform a condensation reaction.

[0057]

In this way preferably it is 2-30 percents by weight, and all the solids density of a composition of the provided present invention is adjusted depending on a purpose of use appropriately. When all solids density 2-30 of a composition are percents by weight, film thickness of coating becomes a suitable range, save stability depends, too and can be superior. In addition, if required, adjustment of the density is done in all these solids by concentration and the (C) solvent. In

addition, when a composition of the present invention was superior to storage stability, and, for example, a change of application film thickness after leaving was measured at 40 degrees Celsius among glass airtight containers for one month, the change is less than 10%.

[0058]

At first a composition of the present invention is applied to a board a composition of the present invention is used, and to form a membrane, coating is formed. A semiconductor, glass, ceramics, metal are nominated for the board which can apply a composition of the present invention here. In addition, spin coat, ディッピング, Roller Blade are nominated for an application method. A composition of the present invention is applied on a silicon wafer in particular, a SiO<sub>2</sub> wafer, a SiN wafer, it is suitable for assuming insulating film.

[0059]

Film thickness of this case can make coating of depthwise around 0.1-3 $\mu$ m from depthwise around 0.05-1.5 $\mu$ m, twice coating by coating as dry film thickness once. Depthwise of coating to form is usually 0.2-20 $\mu$ m. Hot plate, oven, Furnace can be used as an application of heat method of this case, for an application of heat atmosphere, it can be performed in the under vacuums that controlled an atmosphere bottom, nitrogen atmosphere, an Ar atmosphere, vacuo, the oxygen density. Formed coating is heated with temperature less than resolution temperature of a ① above (B) ingredient (A), and, for this application of heat method, an ingredient is rigidified partly, temperature of higher than resolution temperature of the subsequently (B) ingredient is heated from to the last to hardening temperature, it is heated with hardening thing and temperature of higher than resolution temperature of a method ② above (B) ingredient doing of low density, and it is rigidified, hardening thing and a method to do of low density are given.

[0060]

In addition, it heats step by step if necessary to control resolution speed of an ingredient with hardening speed of the (A) ingredient (B), and atmospheres such as nitrogen, air, oxygen, decompression can be selected. Coating is last, and resolution temperature of an ingredient usually (B) usually includes a process heated to larger than this temperature in 200-400 degrees Celsius, the thing which preferably is 200-350 degrees Celsius. It is preferable for this process to be performed under a decompression state or an inert gas.

[0061]

In this way, as for the membrane, membrane density is usual low density of the provided present invention, and preferably preferably 0.4-1.1g/cm<sup>3</sup> are 0.5-1.0g/cm<sup>3</sup> 0.35-1.2g/cm<sup>3</sup>. With under 0.35g/cm<sup>3</sup>, mechanical strength of coating deteriorates, on the other hand, a low dielectric constant is not provided when 1.2g/cm<sup>3</sup> are exceeded. Of the whole composition as for the adjustment of this membrane density for membrane formation in the present invention, by content of an ingredient, it can be adjusted easily (B).

[0062]

Even more particularly, a membrane has a characteristic at the point where water absorptivity is low low density of the present invention, when, for example, coating was left in 127 degrees Celsius,

2.5atm, environment of 100% RH for one hour, adsorption of water from IR spectrum observation of coating after leaving to coating is not recognized. This water absorptivity can be achieved by adjusting content of the ingredient to invite (Skyhawk) (A-5) of compositions for membrane formation in the present invention.

[0063]

Even more particularly, a dielectric constant of a membrane is a low dielectric constant low density of the present invention, and preferably preferably 2.5-1.2 are usually 2.4-1.2 2.6-1.2. Of the whole composition as for this dielectric constant for coating formation of the present invention, it can be adjusted by content of an ingredient (B).

[0064]

Be superior to the insulation characteristics, and a low density membrane of the present invention is useful for use with LSI, system LSI, DRAM, SDRAM, an RDRAM, insulating film between the class of semiconductor element business such as D-RDRAM, overcoats such as surface coat membranes of a semiconductor element, insulating film between the strata of multi-layer wiring board, an overcoat or an insulation prevention membrane of liquid crystal display business by can be superior to uniformity of an application membrane, a dielectric constant characteristic, crack characteristics resistance, the surface hardness of coating of coating, CMP tolerance.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

EXAMPLE

---

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained still more concretely. However, the following publications show the example of a mode of this invention generally, there is especially no reason and this invention is not limited by this publication. Moreover, the section in an example and the example of a comparison and % show that it is weight section and weight %, respectively, unless it mentions specially.

[0066] Preparation of an example 1 (A) component; tetramethoxy gardenia fruit run 101.3g (full hydrolysis condensate conversion: 40.0g), The water solution which melted 1.0g (a catalyst / 1 = 0.001 mol ratio of SiOR(s)) of maleic acids in 157.7g (1 = 1.0 mol ratio of H<sub>2</sub>O/SiOR) of water was dropped at the mixed solution (methyl trimethoxysilane 203.0g (full hydrolysis condensate conversion: 100.0g), dimethyl dimethoxysilane 97.3g (full hydrolysis condensate conversion: 60.0g), propylene glycol monopropyl ether 559.3g, and methyl-n-pentyl ketone 239.7g) over 1 hour at the room temperature. After dropping termination of mixture, and after making it react at 60 more degrees C for 2 hours, it condensed until it became the total amount of solutions of 1,000g under reduced pressure, and the polysiloxane sol of 20% of solid content contents was obtained.

Preparation of a constituent; it is a spin coat method on a 8 inch silicon wafer about the mixture which added polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene block-copolymer (Mitsubishi Chemical, the new pole (PE) [equivalent for HO-PEO2-PPO70-PEO2-OH] 61) 3.5g to polysiloxane sol 100g (20g of solid content) obtained above, and was obtained. it applied, and after heating for 5 minutes at 200 degrees C under nitrogen subsequently for 5 minutes by 80 degrees C among atmospheric air, it heated every [ during 30 minutes ] under the vacuum further, respectively in order (340 degrees C, 360 degrees C, and 380 degrees C), and heated at 425 degrees C under the vacuum further for 1 hour, and the transparent and colorless film was formed. Furthermore, the obtained film was evaluated as follows. A result is shown in a table 1.

[0067] 80ml of constituents for film formation in assessment 1. storage stability this invention of the constituent for film formation was put into the glass screw-cap bottle with a capacity of 100ml, they were sealed, and it was left for one month in 40-degree-C autoclave. The sample before and behind neglect was applied on 2500rpm and the spin coat conditions for 31 seconds, the thickness when calcinating by the approach of the example 1 above-mentioned publication was measured in the optical thickness gage (the product made from Rudolph Technologies, Spectra Laser200), the rate of change  $\{[(\text{thickness of sample before neglect} - \text{thickness of sample after neglect}) / \text{thickness of sample before neglect}] \times 100\}$  was computed, and the following criteria estimated.

O : thickness rate-of-change <10% : thickness rate-of-change  $\geq 10\%$  [0068] 2. the aluminum electrode pattern was made to form with vacuum deposition to dielectric constant profit \*\*\*\*\*, and the sample for dielectric constant measurement was created. On the frequency with a frequency of 100kHz, the dielectric constant of the paint film concerned was measured for this sample with the CV method using YOKOGAWA and the Hewlett Packard Co. make, the HP16451B electrode, and the HP4284A precision LCR meter. A result is shown in a table 1.

[0069] 3. The film consistency consistency was computed from membranous thickness, the volume for which it asked from a membranous area, and membranous weight.

4. modulus-of-elasticity profit \*\*\*\*\* were measured with the continuation rigidity measuring method using the nano indenter XP (nano instrument company make).

[0070] 5. the absorptivity profit \*\*\*\* paint film was left by the environment of 127-degree-C, 2.5atm, and 100%RH\*\* for 1 hour, and the IR spectrum of the paint film after neglect was observed. As compared with the IR spectrum of the paint film before neglect, the existence of absorption resulting from H<sub>2</sub>O of the 3,500cm<sup>-1</sup> neighborhood was observed, and absorptivity was evaluated in accordance with the following criteria.

O : those with absorption-less x:absorption [0071] Preparation of an example 2 (A) component; tetramethoxy gardenia fruit run 50.7g (full hydrolysis condensate conversion: 20.0g), Methyl trimetoxysilane 162.4g (full hydrolysis condensate conversion: 80.0g), Dimethyl dimethoxysilane 32.4g (full hydrolysis condensate conversion: 20.0g), 1, 2-screw (triethoxy silyl) methane 230.5g (full hydrolysis condensate conversion: 80.0g), The water solution which melted 0.9g (a catalyst / 1 = 0.001 mol ratio of SiOR(s)) of oxalic acid in 171.3g (1 = 1.0 mol ratio of H<sub>2</sub>O/SiOR) of water was dropped at the propylene-glycol-monomethyl-ether 798.9g mixed solution over 1 hour at the room temperature. After dropping termination of mixture, and after making it react at 60 more degrees C for 2 hours, it condensed until it became the total amount of solutions of 1,000g under reduced pressure, and the polysiloxane sol of 20% of solid content contents was obtained. Preparation of a constituent; it is a spin coat method on a 8 inch silicon wafer about the mixture which added polyethylene-glycol mono-undecanoic acid ester (number of oxyethylene repeats = 10) 10.8g to polysiloxane sol 100g (20g of solid content) obtained above, and was obtained. it applied, and after heating for 5 minutes at 200 degrees C under nitrogen subsequently for 5 minutes by 80 degrees C among atmospheric air, it heated every [ during 30 minutes ] under the vacuum further, respectively in order (340 degrees C, 360 degrees C, and 380 degrees C), and heated at 425 degrees C under the vacuum further for 1 hour, and the transparent and colorless film was formed. Assessment of the obtained film was performed like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0072] the mixed solution of example 3 tetramethoxy gardenia fruit run 101.3g (full hydrolysis condensate conversion: 40.0g), methyl trimetoxysilane 324.7g (full hydrolysis condensate conversion: 160.0g), methyl-n-pentyl ketone 783.3g, and G i-propoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium (a catalyst / 1 = 0.004 mol ratio of SiOR(s)) -- 176.8g (1 = 1.0 mol ratio of H<sub>2</sub>O/SiOR) of water -- 60 degrees C -- warming -- it was dropped over 1 hour in the bottom. After dropping termination of mixture, and after making it react at 60 more degrees C for 2 hours, acetylacetone 100.0g was added, and it condensed until it became the total amount of solutions of 1,000g under reduced pressure after that, and the polysiloxane sol of 20% of solid content contents was obtained.

Preparation of a constituent; it is a spin coat method on a 8 inch silicon wafer about the mixture which added polyoxy diethylene horse mackerel peat (weight average molecular weight: about 5,000) 3.5g to polysiloxane sol 100g (20g of solid content) obtained above, and was obtained. it applied, and after heating for 5 minutes at 200 degrees C under nitrogen subsequently for 5 minutes by 80 degrees C among atmospheric air, it heated every [ during 30 minutes ] under the vacuum further, respectively in order (340 degrees C, 360 degrees C, and 380 degrees C), and heated at 425 degrees C under the vacuum further for 1 hour, and the transparent and colorless film was formed. Assessment of the obtained film was performed like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0073] the mixed solution of example 4 tetramethoxy gardenia fruit run 101.3g (full hydrolysis condensate conversion: 40.0g), methyl trimetoxysilane 324.7g (full hydrolysis condensate conversion: 160.0g), methyl-n-pentyl ketone 783.3g, and G i-propoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium (a catalyst / 1 = 0.004 mol ratio of SiOR(s)) -- 176.8g (1 = 1.0 mol ratio of H<sub>2</sub>O/SiOR) of water -- 60 degrees C -- warming -- it was dropped over 1 hour in the bottom. After dropping termination of mixture, and after making it react at 60 more degrees C for 2 hours, acetylacetone 100.0g was added, and it condensed until it became the total amount of solutions of 1,000g under reduced pressure after that, and the polysiloxane sol of 20% of solid content contents was obtained.

Preparation of a constituent; it is a spin coat method on a 8 inch silicon wafer about the mixture



which added polyhexamethylene carbonate (weight average molecular weight: about 2,000) 3.5g to polysiloxane sol 100g (20g of solid content) obtained above, and was obtained. it applied, and after heating for 5 minutes at 200 degrees C under nitrogen subsequently for 5 minutes by 80 degrees C among atmospheric air, it heated every [ during 30 minutes ] under the vacuum further, respectively in order (340 degrees C, 360 degrees C, and 380 degrees C), and heated at 425 degrees C under the vacuum further for 1 hour, and the transparent and colorless film was formed. Assessment of the obtained film was performed like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0074] the mixed solution of example 5 tetramethoxy gardenia fruit run 101.3g (full hydrolysis condensate conversion: 40.0g), methyl trimetoxysilane 324.7g (full hydrolysis condensate conversion: 160.0g), methyl-n-pentyl ketone 783.3g, and G i-propoxy screw (ethyl acetoacetate) titanium (a catalyst / 1 = 0.004 mol ratio of SiOR(s)) -- 176.8g (1 = 1.0 mol ratio of H<sub>2</sub> O/SiOR) of water -- 60 degrees C -- warming -- it was dropped over 1 hour in the bottom. After dropping termination of mixture, and after making it react at 60 more degrees C for 2 hours, acetylacetone 100.0g was added, and it condensed until it became the total amount of solutions of 1,000g under reduced pressure after that, and the polysiloxane sol of 20% of solid content contents was obtained.

Preparation of a constituent; it is a spin coat method on a 8 inch silicon wafer about the mixture which added poly SEBASHIKKUAN hide light (weight average molecular weight: about 4000) 3.5g to polysiloxane sol 100g (20g of solid content) obtained above, and was obtained. it applied, and after heating for 5 minutes at 200 degrees C under nitrogen subsequently for 5 minutes by 80 degrees C among atmospheric air, it heated every [ during 30 minutes ] under the vacuum further, respectively in order (340 degrees C, 360 degrees C, and 380 degrees C), and heated at 425 degrees C under the vacuum further for 1 hour, and the transparent and colorless film was formed. Assessment of the obtained film was performed like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0075] In example of comparison 1 example 1, except not using a polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene block copolymer, the constituent was manufactured like the example 1, and it applied to the substrate, it heated, and the film was formed. Assessment of the obtained film was performed like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0076] In example of comparison 2 example 1, except not using propylene glycol monopropyl ether 559.3g and methyl-n-pentyl ketone 239.7g, but using tetrahydrofuran 799.0g instead, the constituent was manufactured like the example 1, and it applied to the base, it heated, and the film was formed. Assessment of the constituent and film which were obtained was performed like the example 1. A result is shown in a table 1.

[0077]

[A table 1]

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	×
誘電率	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.8	2.5
膜密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.2	1.0	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2
弾性率 (GPa)	3.8	3.9	3.2	3.3	3.2	5.5	3.5
吸水性	○	○	○	○	○	○	○

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

EFFECT OF THE INVENTION

---

[Effect of the Invention] According to this invention, it excels in storage stability and the constituent for film formation whose film obtained is a low dielectric constant can be offered.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-49174

(P2001-49174A)

(43) 公開日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/02		C 0 8 L 33/02	4 J 0 3 8
67/00		67/00	
69/00		69/00	
71/00		71/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平11-177696	(71) 出願人	000004178 ジェイエスアール株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
(22) 出願日	平成11年6月24日 (1999.6.24)	(72) 発明者	黒澤 孝彦 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-153181	(72) 発明者	塩田 淳 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(32) 優先日	平成11年6月1日 (1999.6.1)	(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-153182		
(32) 優先日	平成11年6月1日 (1999.6.1)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平11-153448		
(32) 優先日	平成11年6月1日 (1999.6.1)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜形成用組成物、膜の形成方法および低密度化膜

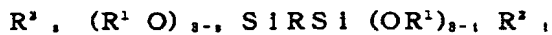
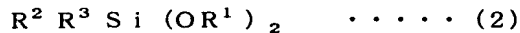
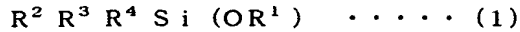
(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性に優れ、得られる膜が誘電率特性に優れ、半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、膜形成用組成物を提供する。

【解決手段】 (A)  $R^2 R^3 R^4 Si (OR^1)$ 、 $R^2 R^3 Si (OR^1)_2$ 、 $R^2 Si (OR^1)_3$ 、 $Si (OR^1)_4$  および  $R^2_s (R^1 O)_{3-s} Si R Si (OR^1)_{3-t} R^2_t$  ( $R^1 \sim R^4$  は同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基、Rは2価の有機基を示し、sおよびtは0～1の整数である) の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、(B) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリアンハイドライドの群から選ばれた少なくとも1種の有機ポリマー、ならびに (C) アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒、を含有する膜形成用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物、(A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物、(A-3) 下記一般式 (3) で表される化合物、(A-4) 下記一般式 (4) で表される化合物および (A-5) 下記一般式 (5) で表される化合物の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物、



( $R^1 \sim R^4$  は同一でも異なってもよく、<sup>(5)</sup>それぞれ1価の有機基、 $R$ は2価の有機基を示し、 $s$ および $t$ は0~1の整数である。)

(B) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリアンハイドライドの群から選ばれた少なくとも1種の有機ポリマー、ならびに

(C) アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物。

【請求項2】 請求項1記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して

(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項2記載の膜の形成方法。

【請求項4】 請求項1記載の膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させる請求項2記載の膜の形成方法。

【請求項5】 請求項2~4いずれか1項記載の膜の形成方法によって得られる低密度化膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、貯蔵安定性が良好な組成物であって、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として、誘電率特性などに優れた塗膜が形成可能な膜形成用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体素子などにおける層間絶縁膜として、CVD法などの真空プロセスで形成されたシリカ ( $SiO_2$ ) 膜が多用されている。そして、近年、より均一な層間絶縁膜を形成することを目的として、SOG (Spin on Glass) 膜と呼ばれるテトラアルコキシシランの加水分解生成物を主成分とする塗布型の絶縁膜も使用されるようになってきている。また、半導体素子などの高集積化に伴い、有機SOGと呼ばれるポ

リオルガノシロキサンを主成分とする低誘電率の層間絶縁膜が開発されている。しかしながら、半導体素子などのさらなる高集積化や多層化に伴い、より優れた導体間の電気絶縁性が要求されており、したがって、より低誘電率でかつクラック耐性に優れた層間絶縁膜材料が求められるようになってきている。

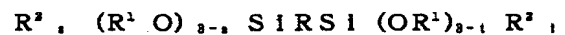
【0003】 そこで、特開平6-181201号公報には、層間絶縁膜材料として、より低誘電率の絶縁膜形成用塗布型組成物が開示されている。この塗布型組成物は、吸水性が低く、耐クラック性に優れた半導体装置の絶縁膜を提供することを目的としており、その構成は、チタン、ジルコニウム、ニオブおよびタンタルから選ばれる少なくとも1種の元素を含む有機金属化合物と、分子内にアルコキシ基を少なくとも1個有する有機ケイ素化合物とを縮重合させてなる、数平均分子量が500以上のオリゴマーを主成分とする絶縁膜形成用塗布型組成物である。しかしながら、従来の無機系層間絶縁膜材料の誘電率は、3.0以上であり、高集積化には不十分である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記問題点を解決するための膜形成用組成物に関し、さらに詳しくは、貯蔵安定性が良好で、得られる塗膜が誘電率特性などに優れ、半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用な、膜形成用組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A) (A-1) 下記一般式 (1) で表される化合物 (以下「化合物 (1)」ともいう)、(A-2) 下記一般式 (2) で表される化合物 (以下「化合物 (2)」ともいう)、(A-3) 下記一般式 (3) で表される化合物 (以下「化合物 (3)」ともいう)、(A-4) 下記一般式 (4) で表される化合物 (以下「化合物 (4)」ともいう) および (A-5) 下記一般式 (5) で表される化合物 (以下「化合物 (5)」ともいう) の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物、その加水分解物および/またはその縮合物 (以下、それぞれ、「(A-1) 成分」、「(A-2) 成分」、「(A-3) 成分」、「(A-4) 成分」、「(A-5) 成分」ともいう)、  
 $R^2 R^3 R^4 Si (OR^1) \cdots \cdots (1)$   
 $R^2 R^3 Si (OR^1)_2 \cdots \cdots (2)$   
 $R^2 Si (OR^1)_3 \cdots \cdots (3)$   
 $Si (OR^1)_4 \cdots \cdots (4)$



( $R^1 \sim R^4$  は同一でも異なってもよく、<sup>(5)</sup>それぞれ1価の有機基、 $R$ は2価の有機基を示し、 $s$ および $t$ は0~1の整数である。なお、一般式 (5) において、4~6個の $R^1 O$ 基は、同一でも異なってもよい。)

(B) ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート

およびポリアンハイドライドの群から選ばれた少なくとも1種の有機ポリマー、ならびに

(C) アルコール系溶媒および／またはケトン系溶媒を含有することを特徴とする膜形成用組成物に関する。次に、本発明は、上記膜形成用組成物を基板に塗布し、加熱することを特徴とする膜の形成方法に関する。ここで、上記膜の形成方法としては、①上記膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させるか、②上記膜形成用組成物を基板に塗布し、(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させることが好ましい。次に、本発明は、上記膜の形成方法によって得られる低密度化膜に関する。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明は、膜を形成するベースポリマーとして、(A)成分〔化合物(1)～(5)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物、その加水分解物および／またはその縮合物〕を、また多孔質を形成する材料として特定の(B)有機ポリマーを用い、

(A)～(B)成分の溶剤として(C)溶媒を用いる。かくて、(A)～(C)成分を含有する本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、この組成物を、浸漬またはスピンコート法などにより、シリコンウエハなどの基材に塗布し、加熱により、(B)有機ポリマーおよび(C)溶媒の除去と、(A)成分の熱重縮合を行なうと、(A)成分がガラス質または巨大高分子の膜を形成するとともに、(B)有機ポリマーが分解・除去されることにより、微細孔が形成される。得られる膜は、誘電率が低く、半導体素子などにおける層間絶縁膜材料として好適である。

【0007】ここで、(A)成分における上記加水分解物とは、上記(A)成分を構成する化合物(1)～

(5)中の $R^1$ -O-基すべてが加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいは、これらの混合物であってもよい。また、(A)成分における上記縮合物は、(A)成分を構成する化合物(1)～

(5)の加水分解物のシラノール基が縮合してSi-O-Si結合を形成したものであるが、本発明では、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含した概念である。

【0008】以下、本発明に用いられる(A)～(C)成分などについて説明し、次いで、本発明の組成物の調製方法などについて詳述する。

#### 【0009】(A)成分

(A)成分は、化合物(1)～(5)の群から選ばれた少なくとも1種のシラン化合物、この加水分解物および／またはこの縮合物である、(A-1)～(A-5)の

少なくとも1種である。

【0010】上記一般式(1)～(5)において、 $R^1$ ～ $R^4$ は、同一でも異なってもよく、それぞれ1価の有機基をである。この1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アリル基、グリシジル基などを挙げることができる。ここで、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられ、好ましくは炭素数1～5であり、これらのアルキル基は鎖状でも、分岐していてもよく、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。一般式(1)～

(5)において、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、クロロフェニル基、プロモフェニル基、フルオロフェニル基などを挙げることができる。

【0011】一般式(1)で表される化合物の具体例としては、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル-n-プロポキシシラン、トリメチル-i-so-プロポキシシラン、トリメチル-n-ブトキシシラン、トリメチル-sec-ブトキシシラン、トリメチル-tert-ブトキシシラン、トリメチルフェノキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル-n-プロポキシシラン、トリエチル-i-so-プロポキシシラン、トリエチル-n-ブトキシシラン、トリエチル-sec-ブトキシシラン、トリエチル-tert-ブトキシシラン、トリエチルフェノキシシラン、トリー-n-プロピルメトキシシラン、トリー-n-プロピルエトキシシラン、トリー-n-プロピル-n-プロポキシシラン、トリー-n-プロピル-i-so-プロポキシシラン、トリー-n-プロピル-n-ブトキシシラン、トリー-n-プロピル-sec-ブトキシシラン、トリー-n-プロピル-tert-ブトキシシラン、トリー-n-プロピル-フェノキシシラン、トリー-i-so-プロピルメトキシシラン、トリー-i-so-プロピルエトキシシラン、トリー-i-so-プロピル-n-プロポキシシラン、トリー-i-so-プロピル-i-so-プロポキシシラン、トリー-i-so-プロピル-n-ブトキシシラン、トリー-i-so-プロピル-sec-ブトキシシラン、トリー-i-so-プロピル-tert-ブトキシシラン、トリー-i-so-プロピル-フェノキシシラン、トリー-n-ブチルメトキシシラン、トリー-n-ブチルエトキシシラン、トリー-n-ブチル-n-プロポキシシラン、トリー-n-ブチル-i-so-プロポキシシラン、トリー-n-ブチル-n-ブトキシシラン、トリー-n-ブチル-sec-ブトキシシラン、トリー-n-ブチル-tert-ブトキシシラン、トリー-n-ブチル-フェノキシシラン、トリー-sec-ブチルメトキシシラン、トリー-sec-ブチルエトキシシラン、トリー-sec-ブチル-n-プロポキシシラン、トリー-sec-ブチル-i-so-プロポキシシラン、トリー-sec-ブチル-n-ブトキシシラン、トリー-sec-ブチル-sec-

プトキシシラン、トリ-sec-ブチル-tert-プトキシシラン、トリ-sec-ブチル-フェノキシシラン、トリ-tert-ブチルメトキシシラン、トリ-tert-ブチルエトキシシラン、トリ-tert-ブチル-n-プロポキシシラン、トリ-tert-ブチル-iso-プロポキシシラン、トリ-tert-ブチル-n-プトキシシラン、トリ-tert-ブチル-sec-プトキシシラン、トリ-tert-ブチル-tert-プトキシシラン、トリ-tert-ブチル-フェノキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、トリフェニル-n-プロポキシシラン、トリフェニル-iso-プロポキシシラン、トリフェニル-n-プトキシシラン、トリフェニル-sec-プトキシシラン、トリフェニル-tert-プトキシシラン、トリフェニルフェノキシシランなどが挙げられる。

【0012】一般式(2)で表される化合物の具体例としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジメチル-ジ-n-プトキシシラン、ジメチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジメチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジエチル-ジ-n-プトキシシラン、ジエチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジエチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジエチルジフェノキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-n-プロピル-ジ-フェノキシシラン、ジ-iso-プロピルジメトキシシラン、ジ-iso-プロピルジエトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-iso-プロピル-ジ-フェノキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ブチルジエトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-n-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-sec-ブチルジメトキシシラン、ジ-sec-ブチルジエトキシシラン、ジ-s

ec-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-sec-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジ-tert-ブチルジメトキシシラン、ジ-tert-ブチルジエトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-n-プトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-sec-プトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-tert-プトキシシラン、ジ-tert-ブチル-ジ-フェノキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニル-ジエトキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-iso-プロポキシシラン、ジフェニル-ジ-n-プトキシシラン、ジフェニル-ジ-sec-プトキシシラン、ジフェニル-ジ-tert-プトキシシラン、ジフェニルジフェノキシシランなどが挙げられる。

【0013】一般式(3)で表される化合物の具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-n-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、メチルトリ-n-プトキシシラン、メチルトリ-sec-プトキシシラン、メチルトリ-tert-プトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリ-n-プロポキシシラン、エチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリ-n-プトキシシラン、エチルトリ-sec-プトキシシラン、エチルトリ-tert-プトキシシラン、エチルトリフェノキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、n-プロピルトリ-n-プトキシシラン、n-プロピルトリ-sec-プトキシシラン、n-プロピルトリ-tert-プトキシシラン、n-プロピルトリフェノキシシラン、i-プロピルトリメトキシシラン、i-プロピルトリエトキシシラン、i-プロピルトリ-n-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-iso-プロポキシシラン、i-プロピルトリ-n-プトキシシラン、i-プロピルトリ-sec-プトキシシラン、i-プロピルトリ-tert-プトキシシラン、i-プロピルトリフェノキシシラン、n-ブチルトリメトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリ-n-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、n-ブチルトリ-n-プトキシシラン、n-ブチルトリ-sec-プトキシシラン、n-ブチルトリ-tert-プトキシシラン、n-ブチルトリフェノキシシラン、sec-ブチルトリメトキシシラン、sec-ブチルトリエトキシシラン、s

sec-ブチルトリ-*n*-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、sec-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、sec-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、sec-ブチルトリフェノキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリエトキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-プロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-iso-プロポキシシラン、*t*-ブチルトリ-*n*-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリ-sec-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリ-tert-ブトキシシラン、*t*-ブチルトリフェノキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリ-*n*-プロポキシシラン、フェニルトリ-iso-プロポキシシラン、フェニルトリ-*n*-ブトキシシラン、フェニルトリ-sec-ブトキシシラン、フェニルトリ-tert-ブトキシシラン、フェニルトリフェノキシシラン、などの他、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -トリフロプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0014】一般式(4)で表される化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、テトラフェノキシシランなどが挙げられる。

【0015】化合物(1)~(4)のうち、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-iso-プロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ-*n*-プロポキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、であり、特に好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、である。これらの化合物(1)~(4)は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0016】一方、上記一般式(5)において、Rは、2価の有機基を示し、sおよびtは0~1の整数を示す。ここで、上記一般式(5)において、2価の有機基

としては、アルキレン基、アリーレン基などを挙げることができる。ここで、アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基などが挙げられ、好ましくは炭素数1~2であり、さらに水素原子がフッ素原子などに置換されていてもよい。また、一般式(5)において、アリーレン基としては、フェニレン基、ナフタレン基などを挙げることができる。

【0017】一般式(5)で表される化合物の具体例としては、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)メタン、ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)メタンなどのビス(トリアルコキシシリル)メタン類；

【0018】1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-*n*-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-*i*-プロポキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-*n*-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1, 2-ビス(トリ-tert-ブトキシシリル)エタンなどの1, 2-ビス(トリアルコキシシリル)エタン類；

【0019】1- (ジメトキシメチルシリル) -1- (トリメトキシシリル)メタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -1- (トリエトキシシリル)メタン、1- (ジ-*n*-プロポキシメチルシリル) -1- (トリ-*n*-プロポキシシリル)メタン、1- (ジ-*i*-プロポキシメチルシリル) -1- (トリ-*i*-プロポキシシリル)メタン、1- (ジ-*n*-ブトキシメチルシリル) -1- (トリ-*n*-ブトキシシリル)メタン、1- (ジ-sec-ブトキシメチルシリル) -1- (トリ-sec-ブトキシシリル)メタン、1- (ジ-tert-ブトキシメチルシリル) -1- (トリ-tert-ブトキシシリル)メタンなどの1- (ジアルコキシメチルシリル) -1- (トリアルコキシシリル)メタン類；

【0020】1- (ジメトキシメチルシリル) -2- (トリメトキシシリル)エタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -2- (トリエトキシシリル)エタン、1- (ジ-*n*-プロポキシメチルシリル) -2- (トリ-*n*-プロポキシシリル)エタン、1- (ジ-*i*-プロポキシメチルシリル) -2- (トリ-*i*-プロポキシシリル)エタン、1- (ジ-*n*-ブトキシメチルシリル) -2- (トリ-*n*-ブトキシシリル)エタン、1- (ジ-sec-ブトキシメチルシリル) -2- (トリ-sec-ブトキシシリル)エタン、1- (ジ-tert-ブトキシメチルシリル) -2- (トリ-tert-ブトキシシリル)エタンなどの1- (ジアルコキシメチルシリル) -2- (トリアルコキシシリル)エタン類；

【0021】ビス(ジメトキシメチルシリル)メタン、



ビス (ジエトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジ-*n*-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス (ジ-*i*-プロポキシメチルシリル) メタン、ビス (ジ-*n*-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジ-*t*-ブトキシメチルシリル) メタンなどのビス (ジアルコキシメチルシリル) メタン類；1，2-ビス (ジメトキシメチルシリル) エタン、1，2-ビス (ジエトキシメチルシリル) エタン、1，2-ビス (ジ-*n*-プロポキシメチルシリル) エタン、1，2-ビス (ジ-*i*-プロポキシメチルシリル) エタン、1，2-ビス (ジ-*n*-ブトキシメチルシリル) エタン、1，2-ビス (ジ-*sec*-ブトキシメチルシリル) エタン、1，2-ビス (ジ-*t*-ブトキシメチルシリル) エタンなどの1，2-ビス (ジアルコキシメチルシリル) エタン類；

【0022】1，2-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1，2-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1，2-ビス (トリ-*n*-プロポキシシリル) ベンゼン、1，2-ビス (トリ-*i*-プロポキシシリル) ベンゼン、1，2-ビス (トリ-*n*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，2-ビス (トリ-*sec*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，2-ビス (トリ-*t*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリ-*n*-プロポキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリ-*i*-プロポキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリ-*n*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリ-*sec*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリ-*t*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリ-*n*-プロポキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリ-*i*-プロポキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリ-*n*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリ-*sec*-ブトキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリ-*t*-ブトキシシリル) ベンゼンなどのビス (トリアルコキシシリル) ベンゼン類；などを挙げる事ができる。これらの化合物 (5) は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0023】上記化合物 (5) 中では、ビス (トリメトキシシリル) メタン、ビス (トリエトキシシリル) メタンなどのビス (トリアルコキシシリル) メタン；1，2-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1，2-ビス (トリエトキシシリル) エタンなどの1，2-ビス (トリアルコキシシリル) エタン；1- (ジメトキシメチルシリル) -1- (トリメトキシシリル) メタン、1- (ジエトキシメチルシリル) -1- (トリエトキシシリル) メタンなどの1- (ジアルコキシメチルシリル) -1- (トリアルコキシシリル) メタン；1- (ジメトキシメチルシリル) -2- (トリメトキシシリル) エタ

ン、1- (ジエトキシメチルシリル) -2- (トリエトキシシリル) エタンなどの1- (ジアルコキシメチルシリル) -2- (トリアルコキシシリル) エタン；ビス (ジメトキシメチルシリル) メタン、ビス (ジエトキシメチルシリル) メタンなどのビス (ジアルコキシメチルシリル) メタン；1，2-ビス (ジメトキシメチルシリル) エタン、1，2-ビス (ジエトキシメチルシリル) エタンなどの1，2-ビス (ジアルコキシメチルシリル) エタン；1，2-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1，2-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1，3-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリメトキシシリル) ベンゼン、1，4-ビス (トリエトキシシリル) ベンゼンなどのビス (トリアルコキシシリル) ベンゼン；が好ましく、特にビス (トリメトキシシリル) メタン、ビス (トリエトキシシリル) メタンなどのビス (トリアルコキシシリル) メタン；1，2-ビス (トリメトキシシリル) エタン、1，2-ビス (トリエトキシシリル) エタンなどの1，2-ビス (トリアルコキシシリル) エタンが好ましい。これらは、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0024】上記 (A) 成分を構成する化合物 (1) ~ (5) を加水分解、縮合させる際に、 $R^1$  O-で表される基1モル当たり、0.25~3モルの水を用いることが好ましく、0.3~2.5モルの水を加えることが特に好ましい。添加する水の量が0.25~3モルの範囲内の値であれば、塗膜の均一性が低下する恐れが無く、また、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少ないためである。

【0025】(A) 成分を構成する化合物 (1) ~ (5) を加水分解、縮合させる際には、触媒を使用してもよい。この際に使用する触媒としては、金属キレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、無機塩基を挙げることができる。

【0026】金属キレート化合物としては、例えば、トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) チタン、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) チタン、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (ア

セチルアセトナート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) チタン、テトラキス (アセチルアセトナート) チタン、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) チタン、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) チタン、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) チタン、テトラキス (エチルアセトアセテート) チタン、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) チタン、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) チタン、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) チタンなどのチタンキレート化合物；

【0027】トリエトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (アセチル

アセトナート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、テトラキス (アセチルアセトナート) ジルコニウム、トリエトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*i*-プロポキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*sec*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリ-*t*-ブトキシ・モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジエトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*i*-プロポキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*n*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*sec*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ジ-*t*-ブトキシ・ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノエトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*i*-プロポキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*n*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*sec*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ-*t*-ブトキシ・トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、テトラキス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、モノ (アセチルアセトナート) トリス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、ビス (アセチルアセトナート) ビス (エチルアセトアセテート) ジルコニウム、トリス (アセチルアセトナート) モノ (エチルアセトアセテート) ジルコニウムなどのジルコニウムキレート化合物；

【0028】トリス (アセチルアセトナート) アルミニウム、トリス (エチルアセトアセテート) アルミニウムなどのアルミニウムキレート化合物；などを挙げることができる。

【0029】有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン

酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸などを挙げることができる。無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸などを挙げることができる。

【0030】有機塩基としては、例えば、ピリジン、ピロール、ピペラジン、ピロリジン、ピペリジン、ピコリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジメチルモノエタノールアミン、モノメチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジアザビスクロオクラン、ジアザビスクロノナン、ジアザビスクロウンデセン、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどを挙げることができる。無機塩基としては、例えば、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化カルシウムなどを挙げることができる。

【0031】これら触媒のうち、金属キレート化合物、有機酸、無機酸が好ましく、より好ましくは、有機酸を挙げることができる。有機酸としては、特に酢酸、シュウ酸、マレイン酸、マロン酸が好ましい。触媒として、有機酸を用いると、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化の恐れが少なく好ましい。これらの触媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

【0032】上記触媒の使用量は、化合物(1)～(5)のR<sup>1</sup> O基の総量1モルに対して、通常、0.00001～0.05モル、好ましくは0.00001～0.01モルである。

【0033】(A)成分が、化合物(1)～(5)の縮合物である場合には、その分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量で、通常、500～300,000、好ましくは、700～200,000、さらに好ましくは1,000～100,000程度である。

【0034】また、本発明における(A)成分としては(A-3)成分を必須成分として用いることが好ましい。その場合、(A-1)、(A-2)、(A-4)、(A-5)成分を(A-3)成分と組み合わせて使用することができる。(A-3)成分を必須成分とした場合の(A-1)成分の割合は20重量%以下であることが好ましい。20重量%を超える場合、得られる塗膜の機械的強度が不十分となる場合がある。(A-3)成分を必須成分とした場合の(A-2)成分の割合は50重量%以下であることが好ましい。50重量%を超える場合、得られる塗膜の機械的強度が不十分となる場合がある。(A-3)成分を必須成分とした場合の(A-4)成分の割合は50重量%以下であることが好ましい。50重量%を超える場合、得られる塗膜の吸水性が高くなり、塗膜の電気的特性が低下する場合がある。(A-3)成分を必須成分とした場合の(A-5)成分の割合は50重量%以下であることが好ましい。50重量%を超える場合、得られる塗膜の吸水性が高くなり、塗膜の電気的特性が低下する場合がある。なお、本発明において、完全加水分解縮合物とは、化合物(1)～(5)の

SiOR<sup>1</sup>基が100%加水分解してSiOH基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造になったものをいう。

#### 【0035】(B)有機ポリマー

(B)成分は、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネートおよびポリアンハイドライドの群から選ばれた少なくとも1種である。

【0036】このうち、(B)成分を構成するポリエーテルとしては、炭素数2～12のポリアルキレングリコール化合物を挙げることができ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールブロックコポリマー、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールブロックコポリマー、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのほか、ポリエチレングリコールモノペンチルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ポリエチレングリコールモノペプチルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクチルエーテル、ポリエチレングリコールモノノニルエーテル、ポリエチレングリコールモノデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノウンデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナデカニルエーテル、ポリエチレングリコールモノイコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘニコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノドコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノテトラコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノペンタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノオクタコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノノナコサニルエーテル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタニ

ルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキルエーテル誘導体；

【0037】ポリエチレングリコールモノ-p-メチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-エチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-プロピルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ブチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキシルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘプタチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-デカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ウンデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ペンタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘキサデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘプタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-オクタデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ノナデカニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-イコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ヘニコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-ドコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-トリコサニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ-p-テトラコサニルフェニルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコール-p-アルキルフェニルエーテル誘導体；

【0038】ポリエチレングリコールモノペンタン酸エ

ステル、ポリエチレングリコールモノヘキサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタン酸エステル、ポリエチレングリコールモノナン酸エステル、ポリエチレングリコールモノデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノナデカン酸エステル、ポリエチレングリコールモノイコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘニコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノドコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノテトラコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノペンタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘキサコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノヘプタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノオクタコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノナコサン酸エステル、ポリエチレングリコールモノトリアコンタン酸エステルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル類およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテルなどのポリエチレングリコールアルキル酸エステル誘導体などを挙げることができる。これらのポリエーテルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0039】ポリエーテルのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、300~300,000、好ましくは300~200,000、特に好ましくは300~100,000である。

【0040】また、(B)成分を構成するポリエステルとしては、炭素数2~12の脂肪酸鎖およびエステル結合を繰り返し単位中に含む化合物を挙げることができ、例えば、ポリカプロラクトン、ポリピバロラクトン、ポリエチレンオキサレート、ポリエチレンマロネート、ポリエチレンスクシネート、ポリエチレングリタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンピメレート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンアゼラート、ポリエチレンセバケート、ポリプロピレンオキサレート、ポリプロピレンマロネート、ポリプロピレンスクシネー

ト、ポリプロピレングリタレート、ポリプロピレンアジペート、ポリプロピレンピメレート、ポリプロピレンスベレート、ポリプロピレンアゼラート、ポリプロピレンセバケート、ポリブチレンオキサレート、ポリブチレンマロネート、ポリブチレンスクシネート、ポリブチレングリタレート、ポリブチレンアジペート、ポリブチレンピメレート、ポリブチレンスベレート、ポリブチレンアゼラート、ポリブチレンセバケート、ポリオキシジエチレンオキサレート、ポリオキシジエチレンマロネート、ポリオキシジエチレンスクシネート、ポリオキシジエチレングリタレート、ポリオキシジエチレンアジペート、ポリオキシジエチレンピメレート、ポリオキシジエチレンスベレート、ポリオキシジエチレンアゼラート、ポリオキシジエチレンセバケート、などの脂肪族ポリエステル類、およびそのメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、トリメトキシシリルエーテル、トリエトキシシリルエーテル、トリプロポキシシリルエーテル、トリメトキシシリルメチルエーテル、トリエトキシシリルメチルエーテル、2-トリメトキシシリルエチルエーテル、2-トリエトキシシリルエチルエーテル、3-トリメトキシシリルプロピルエーテル、3-トリエトキシシリルプロピルエーテル、メチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリエステルアルキルエーテル誘導体及び脂肪族ポリエステルアルキルエステル誘導体が挙げられる。これらのポリエステルは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0041】ポリエステルポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0042】さらに、(B)成分を構成するポリカーボネートとしては、炭素数2～12の脂肪族ポリカーボネートを挙げることができ、例えば、ポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリトリメチレンカーボネート、ポリテトラメチレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート、ポリヘプタメチレンカーボネート、ポリオクタメチレンカーボネート、ポリノナメチレンカーボネート、ポリデカメチレンカーボネート、ポリオキシジエチレンカーボネート、ポリ-3,6-ジオキソオクタノールカーボネート、ポリ-3,6,9-トリオキソウンデカンカーボネート、ポリオキシジプロピレンカーボネート、ポリシクロペンタンカーボネート、ポリシクロヘキ

サンカーボネート、などの脂肪族ポリカーボネート、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリカーボネートアルキルエステル誘導体が挙げられる。これらのポリカーボネートは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0043】ポリカーボネートのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0044】さらに、(B)成分を構成するポリアンハイドライドとしては、炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸から得られるポリアンハイドライドが挙げられ、例えば、ポリオキサリクアンハイドライド、ポリマロニックアンハイドライド、ポリスクニクアンハイドライド、ポリグルタリクアンハイドライド、ポリアジックアンハイドライド、ポリピメリクアンハイドライド、ポリスベリクアンハイドライド、ポリアゼラリクアンハイドライド、ポリセバシクアンハイドライド、などの脂肪族ポリアンハイドライド、およびそのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、トリメトキシシリルエステル、トリエトキシシリルエステル、トリプロポキシシリルエステル、トリメトキシシリルメチルエステル、トリエトキシシリルメチルエステル、2-トリメトキシシリルエチルエステル、2-トリエトキシシリルエチルエステル、3-トリメトキシシリルプロピルエステル、3-トリエトキシシリルプロピルエステルなどの脂肪族ポリアンハイドライドアルキルエステル誘導体などが挙げられる。これらのポリアンハイドライドは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

【0045】ポリアンハイドライドのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、300～300,000、好ましくは300～200,000、特に好ましくは300～100,000である。

【0046】以上の(B)有機ポリマーは、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明において上記(B)成分を用いることで、得られる塗膜の密度を低下させ、低誘電率を達成することができ、半導体素子などにおける層間絶縁膜として有用である。

(B)有機ポリマーの使用量は、(A)成分(完全加水分解縮合物換算)100重量部に対し、通常、1～80重量部、好ましくは5～65重量部である。1重量部未満では、誘電率を下げる効果が小さく、一方、80重量

部を超えると、機械的強度が低下する。

#### 【0047】(C) 溶媒

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分および(B)有機ポリマーを、(C)アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒に溶解または分散してなる。(C)溶媒として、アルコール系溶媒および/またはケトン系溶媒を用いると、塗布性が良好で、かつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる。

【0048】ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒；

【0049】エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4,2-メチルペンタンジオール-2,4,ヘキサジオール-2,5,ヘプタンジオール-2,4,2-エチルヘキサジオール-1,3,ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒；などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種あるいは2

種以上を同時に使用してもよい。

【0050】これらアルコール系溶媒のうち、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

【0051】ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、2,4-ヘプタンジオン、3,5-ヘプタンジオン、2,4-オクタンジオン、3,5-オクタンジオン、2,4-ノナンジオン、3,5-ノナンジオン、5-メチル-2,4-ヘキサジオン、2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン、1,1,1,5,5,5-ヘキサフルオロ-2,4-ヘプタンジオンなどのβ-ジケトン類などが挙げられる。これらのケトン系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。以上の(C)溶媒は、1種あるいは2種以上を混合して使用することができる。本発明の膜形成用組成物は、上記(C)溶媒を用いることで、貯蔵安定性に優れた組成物となる。

【0052】本発明の膜形成用組成物は、上記の(C)溶媒を含有するが、(A)成分を構成する化合物(1)~(5)を加水分解および/または縮合する際に、同様の溶媒を使用することができる。

【0053】具体的には、(A)成分を構成する化合物(1)~(5)を溶解させた溶媒中に水または上記

(C)溶媒中で希釈した水を断続的あるいは連続的に添加する。この際、触媒は、溶媒中に予め添加しておいてもよいし、水添加時に水中に溶解あるいは分散させておいてもよい。この際の反応温度としては、通常、0~100℃、好ましくは15~90℃である。

#### 【0054】その他の添加剤

本発明で得られる膜形成用組成物には、さらにコロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、界面活性剤などの成分を添加してもよい。コロイド状シリカとは、例えば、高純度の無水ケイ酸を前記親水性有機溶媒に分散した分散液であり、通常、平均粒径が5~30nm、好ましくは

10~20 $\mu$ m、固形分濃度が10~40重量%程度のものである。このような、コロイド状シリカとしては、例えば、日産化学工業(株)製、メタノールシリカゾルおよびイソプロパノールシリカゾル；触媒化成工業

(株)製、オスカルなどが挙げられる。コロイド状アルミナとしては、日産化学工業(株)製のアルミナゾル520、同100、同200；川研ファインケミカル

(株)製のアルミナクリアゾル、アルミナゾル10、同132などが挙げられる。界面活性剤としては、例えば、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤などが挙げられ、さらには、シリコン系界面活性剤、ポリアルキレンオキシド系界面活性剤、含フッ素界面活性剤などを挙げる事ができる。

#### 【0055】膜形成用組成物の調製方法

本発明の膜形成用組成物を調製するに際しては、例えば、(C)溶媒中、(A)成分を構成する化合物(1)~(5)を混合して、水を連続的または断続的に添加して、加水分解し、縮合し、(A)成分を調製したのち、これに(B)有機ポリマーを添加すればよく、特に限定されない。

【0056】本発明の組成物の調製方法の具体例としては、下記①~④の方法などを挙げる事ができる。

①(A)成分を構成する化合物(1)~(5)、および(C)溶媒からなる混合物に、所定量の水を加えて、加水分解・縮合反応を行ったのち、(B)成分を混合する方法。

②(A)成分を構成する化合物(1)~(5)および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なったのち、(B)成分を混合する方法。

③(A)成分を構成する化合物(1)~(5)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を加えて加水分解・縮合反応を行う方法。

④(A)成分を構成する化合物(1)~(5)、(B)成分および(C)成分からなる混合物に、所定量の水を連続的あるいは断続的に添加して、加水分解、縮合反応を行なう方法。

【0057】このようにして得られる本発明の組成物の全固形分濃度は、好ましくは、2~30重量%であり、使用目的に応じて適宜調整される。組成物の全固形分濃度が2~30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮や上記

(C)溶媒によって行われる。また、本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れ、例えば、ガラス製密閉容器中、40℃で1ヶ月放置後の塗布膜厚の変化を測定した場合、その変化率が10%以内である。

【0058】本発明の組成物を用いて膜を形成するには、まず本発明の組成物を基板上に塗布し、塗膜を形成す

る。ここで、本発明の組成物を塗布することができる基板としては、半導体、ガラス、セラミックス、金属などが挙げられる。また、塗布方法としては、スピニング、ディッピング、ローラーブレードなどが挙げられる。本発明の組成物は、特にシリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハなどの上に塗布され、絶縁膜とすることに適している。

【0059】この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ0.05~1.5 $\mu$ m程度、2回塗りで厚さ0.1~3 $\mu$ m程度の塗膜を形成することができる。形成する塗膜の厚さは、通常、0.2~20 $\mu$ mである。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オープン、ファネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行なうことができる。この加熱方法としては、形成した塗膜を、①上記(B)成分の分解温度未満の温度で加熱して

(A)成分を一部硬化させ、次いで上記(B)成分の分解温度以上の温度から最終硬化温度まで加熱し、低密度の硬化物とする方法、②上記(B)成分の分解温度以上の温度で加熱を行い硬化させ、低密度の硬化物とする方法などが挙げられる。

【0060】また、上記の(A)成分の硬化速度と

(B)成分の分解速度を制御するため、必要に応じて、段階的に加熱したり、窒素、空気、酸素、減圧などの雰囲気を選択することができる。通常、(B)成分の分解温度は、通常、200~400℃、好ましくは200~350℃であるので、塗膜は最終的にはこの温度以上に加熱される工程を含む。この工程は、減圧状態もしくは不活性ガス下で行われるのが好ましい。

【0061】このようにして得られる本発明の低密度化膜は、膜密度が、通常、0.35~1.2g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.4~1.1g/cm<sup>3</sup>、さらに好ましくは0.5~1.0g/cm<sup>3</sup>である。0.35g/cm<sup>3</sup>未満では、塗膜の機械的強度が低下し、一方、1.2g/cm<sup>3</sup>を超えると、低誘電率が得られない。この膜密度の調整は、本発明における膜形成用組成物中の(B)成分の含有量により、容易に調整することができる。

【0062】さらに、本発明の低密度化膜は、吸水性が低い点に特徴を有し、例えば、塗膜を127℃、2.5atm、100%RHの環境に1時間放置した場合、放置後の塗膜のIRスペクトル観察からは塗膜への水の吸着は認められない。この吸水性は、本発明における膜形成用組成物中の(A-4)および(A-5)成分の含有量を調整することで達成することができる。

【0063】さらに、本発明の低密度化膜の誘電率は、低誘電率であり、通常、2.6~1.2、好ましくは2.5~1.2、さらに好ましくは2.4~1.2である。この誘電率は、本発明の塗膜形成用組成物中の

(B) 成分の含有量により調整することができる。

【0064】本発明の低密度膜は、絶縁性に優れ、塗布膜の均一性、誘電率特性、塗膜の耐クラック性、塗膜の表面硬度、CMP耐性などに優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRAM、D-RDRAMなどの半導体素子用層間絶縁膜、半導体素子の表面コート膜などの保護膜、多層配線基板の層間絶縁膜、液晶表示素子用の保護膜や絶縁防止膜などの用途に有用である。

#### 【0065】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に説明する。ただし、以下の記載は、本発明の態様例を概括的に示すものであり、特に理由なく、かかる記載により本発明は限定されるものではない。また、実施例および比較例中の部および%は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量%であることを示している。

#### 【0066】実施例1

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン203.0g（完全加水分解縮合物換算：100.0g）、ジメチルジメトキシシラン97.3g（完全加水分解縮合物換算：60.0g）、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル-n-ペンチルケトン239.7gの混合溶液に、マレイン酸1.0g（触媒/SiOR<sup>1</sup>=0.001mol比）を水157.7g（H<sub>2</sub>O/SiOR<sup>1</sup>=1.0mol比）に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶剂量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー（三洋化成（株）製、ニューポールPE61〔HO-PEO<sub>2</sub>-PPO<sub>70</sub>-PEO<sub>2</sub>-OH相当〕）3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空中で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空中425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。さらに、得られた膜を、下記のとおり評価した。結果を表1に示す。

#### 【0067】膜形成用組成物の評価

##### 1. 貯蔵安定性

本発明における膜形成用組成物80mlを容量100mlのガラス製ねじ口瓶に入れて密閉し、40℃オートクレーブ中で1ヶ月放置した。放置前後のサンプルを2500rpm、31秒のスピコート条件で塗布し、上記実施例1記載の方法で焼成した時の膜厚を光学式膜厚計

（Rudolph Technologies社製、Spectra Laser200）にて測定し、その変化率{〔（放置後のサンプルの膜厚-放置前のサンプルの膜厚）/放置前のサンプルの膜厚〕×100}を算出し、下記基準にて評価した。

○：膜厚変化率<10%

×：膜厚変化率≥10%

#### 【0068】2. 誘電率

得られた膜に対して蒸着法によりアルミニウム電極パターンを形成させ誘電率測定用サンプルを作成した。該サンプルを周波数100kHzの周波数で、横河・ヒューレットパッカード（株）製、HP16451B電極およびHP4284AプレジジョンLCRメータを用いてCV法により当該塗膜の誘電率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0069】3. 膜密度

密度は、膜の膜厚と膜の面積から求めた体積と、膜の重量から算出した。

#### 4. 弾性率

得られた膜を、ナノインデンターXP（ナノインストルメント社製）を用いて、連続剛性測定法により測定した。

#### 【0070】5. 吸水性

得られた塗膜を127℃、2.5atm、100%RH、の環境に1時間放置し、放置後の塗膜のIRスペクトルを観察した。放置前の塗膜のIRスペクトルと比較して、3,500cm<sup>-1</sup>付近のH<sub>2</sub>Oに起因する吸収の有無を観察し、吸水性を下記基準に従い評価した。

○：吸収無し

×：吸収有り

#### 【0071】実施例2

(A) 成分の調製；テトラメトキシシラン50.7g（完全加水分解縮合物換算：20.0g）、メチルトリメトキシシラン162.4g（完全加水分解縮合物換算：80.0g）、ジメチルジメトキシシラン32.4g（完全加水分解縮合物換算：20.0g）、1,2-ビス（トリエトキシシリル）メタン230.5g（完全加水分解縮合物換算：80.0g）、プロピレングリコールモノメチルエーテル798.9gの混合溶液に、シュウ酸0.9g（触媒/SiOR<sup>1</sup>=0.001mol比）を水171.3g（H<sub>2</sub>O/SiOR<sup>1</sup>=1.0mol比）に溶かした水溶液を室温で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、減圧下で全溶剂量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリエチレングリコールモノウンデカン酸エステル（オキシエチレン繰り返し数=10）10.8gを添加し、得られた混合物を8インチシリコ



ンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

#### 【0072】実施例3

テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン324.7g（完全加水分解縮合物換算：160.0g）、メチル-n-ペンチルケトン783.3g、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン（触媒/SiOR<sup>1</sup>=0.004mol比）の混合溶液に、水176.8g（H<sub>2</sub>O/SiOR<sup>1</sup>=1.0mol比）を60℃加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリオキシジエチレンアジペート（重量平均分子量：約5,000）3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

#### 【0073】実施例4

テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン324.7g（完全加水分解縮合物換算：160.0g）、メチル-n-ペンチルケトン783.3g、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン（触媒/SiOR<sup>1</sup>=0.004mol比）の混合溶液に、水176.8g（H<sub>2</sub>O/SiOR<sup>1</sup>=1.0mol比）を60℃加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリヘキサメチレンカーボネート（重量平均分子量：約2,000）3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピンコ

ート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

#### 【0074】実施例5

テトラメトキシシラン101.3g（完全加水分解縮合物換算：40.0g）、メチルトリメトキシシラン324.7g（完全加水分解縮合物換算：160.0g）、メチル-n-ペンチルケトン783.3g、ジ-*i*-プロポキシ・ビス（エチルアセトアセテート）チタン（触媒/SiOR<sup>1</sup>=0.004mol比）の混合溶液に、水176.8g（H<sub>2</sub>O/SiOR<sup>1</sup>=1.0mol比）を60℃加温下で1時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン100.0gを加え、その後、減圧下で全溶液量1,000gとなるまで濃縮し、固形分含有量20%のポリシロキサンゾルを得た。

組成物の調製；上記で得たポリシロキサンゾル100g（固形分20g）に、ポリセバシクアンハイドライト（重量平均分子量：約4000）3.5gを添加し、得られた混合物を8インチシリコンウエハ上にスピンコート法により塗布し、大気中80℃で5分間、次いで窒素下200℃で5分間加熱したのち、さらに真空下で340℃、360℃、380℃の順でそれぞれ30分間ずつ加熱し、さらに真空下425℃で1時間加熱し、無色透明の膜を形成した。得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

#### 【0075】比較例1

実施例1において、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマーを使用しない以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基板に塗布し加熱して、膜を形成した。得られた膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

#### 【0076】比較例2

実施例1において、プロピレングリコールモノプロピルエーテル559.3g、メチル-n-ペンチルケトン239.7gを使用せず、代わりにテトラヒドロフラン799.0gを使用する以外は、実施例1と同様にして組成物を製造し、基盤に塗布し加熱して膜を形成した。得られた組成物および膜の評価を、実施例1と同様にして行った。結果を表1に示す。

#### 【0077】

#### 【表1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	×
誘電率	2.4	2.2	2.4	2.4	2.4	2.8	2.5
膜密度 (g/cm <sup>3</sup> )	1.2	1.0	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2
弾性率 (GPa)	3.8	3.9	3.2	3.3	3.2	5.5	3.5
吸水性	○	○	○	○	○	○	○

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、貯蔵安定性に優れ、得

られる膜が低誘電率である、膜形成用組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 L 73/02

C 0 8 L 73/02

83/04

83/04

C 0 9 D 133/02

C 0 9 D 133/02

167/00

167/00

169/00

169/00

171/00

171/00

(31)優先権主張番号 特願平11-153449

Fターム(参考) 4J002 BH00X CF00X CG00X CH02X

(32)優先日 平成11年6月1日(1999. 6. 1)

CP03W EC016 EE026 GH00

(33)優先権主張国 日本(JP)

GQ05

(72)発明者 山田 欣司

4J038 CG082 DD002 DE002 DF002

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ

DL021 DL031 JC32 KA06

エスアール株式会社内

NA21 NA26 PA19 PB09